



Propriétés électroniques et de transport du semi-métal corrélé quasi-2D BaNiS₂

David Santos-Cottin

► To cite this version:

David Santos-Cottin. Propriétés électroniques et de transport du semi-métal corrélé quasi-2D BaNiS₂. Autre [cond-mat.other]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2015. Français. NNT : 2015PA066139 . tel-01214175

HAL Id: tel-01214175

<https://theses.hal.science/tel-01214175>

Submitted on 10 Oct 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



**THÈSE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité :

Physique et Chimie des Matériaux

présentée par

M. David SANTOS-COTTIN

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE**

**Propriétés électroniques et de transport du
semi-métal corrélé quasi-2D BaNiS₂**

dirigée par Andrea GAUZZI et Yannick KLEIN

Soutenu le 08 Avril 2015 devant le jury composé de :

M. László FORRÓ	EPFL - LPMC (Lausanne)	Rapporteur
M. Alain PAUTRAT	Ensicaen- Laboratoire CRISMAT (Caen)	Rapporteur
M. Marino MARSI	Université Paris-Sud - LPS (Orsay)	Examineur
M. Gwendal FEVE	UPMC - LPA (Paris)	Examineur
M. Andrea GAUZZI	UPMC - IMPMC (Paris)	Directeur (Invité)
M. Yannick KLEIN	UPMC - IMPMC (Paris)	Co-directeur

Institut de minéralogie, de physique
des matériaux et de cosmochimie
Université Pierre et Marie Curie
4, place Jussieu
75005 Paris cedex 05

École doctorale 397
4 place Jussieu
75 252 Paris cedex 05

*"It is not because things are difficult that we do not dare ;
it is because we do not dare that they are difficult. "*

Sénèque

Je dédie spécialement ce manuscrit à mon père qui n'a pas eu la chance de voir
l'aboutissement de ce travail et qui malgré sa maladie m'a soutenu jusqu'au bout.

*"Be not afraid of going slowly, be afraid only of stan-
ding still. "*

Proverbe chinois

Remerciements

L'écriture de mes remerciements n'a pas été aussi rapide qu'on a bien voulu me laisser croire. Il est vrai que j'ai "peut-être" pris le sujet trop à coeur ! En même temps, ce moment privilégié de réflexion et d'écriture m'a permis de prendre conscience d'une chose triviale : *jusqu'au moment où on y réfléchit vraiment !* : l'importance des autres dans nos vie.

Pour méditer cette phrase, il nous faut repartir de la base : le comportement de l'Homme, comme tant d'être vivant, est composé d'une part due à l'inné et d'une part due à l'acquis. La part "inné" est en quelque sorte la loterie génétique ou le "fond biologique" qui est toujours le même et restera à jamais à lui. La part "acquis", est en quelque sorte notre éducation qui est uniquement rendue possible aux contacts avec les autres. C'est bien évidemment cette dernière que j'ai envie de développer !

Je ne vais pas amorcer un débat philosophique sur l'éducation, mais simplement sur la façon dont cela se déroule : elle commence avec un environnement initial qui définit le cadre de vie de l'enfant. *Sans vouloir passer pour un "geek", ça ressemble à des "conditions initiales" !* Puis l'éducation de l'enfant vers l'adulte va se poursuivre via les interactions sociales qui vont survenir tout au long de sa vie. Ces interactions sociales vont être préméditées par le sujet (via sa liberté) ou survenir de façon hasardeuses, incluant éventuellement mais non exclusivement, la présence du Destin !

Seulement dans le déroulement de tout cela, un rôle important est joué par un phénomène caractéristique des systèmes dynamiques : l'effet papillon. (*Tant pis pour le coté geek !*) A savoir, les petites causes entraînent les grands effets et tout bruit même imperceptible dans les causes changera du tout au tout le résultat après un certain temps de gestation et multiplication des retombées.

On peut dire que dès notre naissance chaque rencontre nous amène à modifier notre manière de percevoir le monde qui nous entoure et d'une certaine façon nous influence dans nos choix.

Bref, jusque là c'est trivial mais lorsqu'on essaie de répondre à la question suivante cela commence à l'être beaucoup moins : Si je n'avais pas rencontré cette personne, comment ma vie aurait-elle évolué, quelle personne serais-je devenue ? (*sans vouloir rentrer dans la théorie du chaos !*)

Cette question m'a rapidement conduit à m'en poser une seconde que je vous invite à méditer : Qu'elles sont les personnes qui ont influencé mon éducation, mon être, mes choix de vie et qui m'ont permis d'avancer et d'arriver là où j'en suis maintenant ?

Ainsi, je me sens "redevable" envers toutes les personnes qui ont participé à faire de moi ce que je suis maintenant. Ne vous inquiétez pas je ne vais pas lister toutes les personnes que j'ai rencontré dans ma vie (surtout que j'en suis sûrement incapable !) mais simplement les quelques personnes qui selon moi ont été déterminantes à des moments clés de ma vie et de mon projet professionnel.

Tout d'abord, un grand merci "au hasard, au Destin, à Dieu ou à ce fameux papillon" qui m'a permis de naître et de m'épanouir dans une famille aimante et pleine de vie. Je tiens à remercier du fond du coeur mes parents et mes nombreux frères et soeurs pour leurs présences et leur amour depuis que j'ai ouvert les yeux. Ils ont réussi à m'apporter, entre autres choses, la joie, la confiance, la curiosité ainsi qu'un brin de folie (Gniouk) !

Je voudrais adresser toute ma gratitude à Maria, Benoît, Marc, Bastien et Yohan car j'ai eu la chance de les rencontrer dans mon adolescence et qui par leur simple présence et leurs soutiens m'ont donné l'envie de continuer d'étudier.

Je tiens à remercier mes amis de mes années de fac avec qui j'ai partagé de nombreuses journées et soirées de travail, de discussions dans la bonne humeur. Laissant intacte cette envie de m'instruire dans le domaine des sciences physiques où petit à petit le projet de faire une thèse a muri. Sans pour autant tous les nommer, je pense notamment à Timon, Fabien, Thomas et Eric.

Nous voici au carrefour de mon choix futur, ce point fixe dans le temps qui m'a amené jusqu'au monde de la recherche. La période de mon stage de M2 dans le domaine des nouveaux supraconducteurs à haute température critique. Je remercie profondément mon encadrant Pierre Toulemonde qui a su me transmettre sa passion pour la recherche des matériaux et pour qui j'ai une grande estime et un profond respect.

Nous arrivons finalement à la période décisive qui a permis d'aboutir, après trois années et demie de travail et d'investissement, à ce manuscrit et à la réussite de cette thèse. Je commencerai tout d'abord par remercier très sincèrement Andrea Gauzzi et Yannick Klein qui ont encadré ma thèse et ont amené aussi loin l'étude de ce système fortement corrélé. Ils ont su rester disponible et de bons conseils lors de mes doutes et questions, tout en gardant confiance et patience. Ils ont aussi été très compréhensif face à l'adversité et aux épreuves de la vie que j'ai eu à traverser.

Je remercie Messieurs László Forró et Alain Pautrat pour avoir bien voulu accepter de juger mon travail de thèse. Je remercie également Gwendal Feve et Marino Marsi d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Mes remerciements vont ensuite à l'ensemble du Laboratoire de l'IMPMC. Merci à Bernard Capelle puis son successeur Guillaume Fiquet de m'avoir accueilli au sein du laboratoire. Merci à Danielle pour la gestion des missions et des frais de l'équipe ainsi que toutes les personnes administratives de l'IMPMC pour m'avoir éclairé toujours avec plaisir lors de mes nombreuses démarches administratives.

Un grand merci à tout les membres de l'équipe DEMARE pour ces nombreuses réunions partagées dans la bonne humeur ainsi que pour l'aide et les conseils apportés.

Je remercie mes nombreux collaborateurs qui ont donné une autre dimension à ma thèse. Tout particulièrement, je remercie Vincent Freulon, Gwendal Feve et Bernard Placais pour les mesures de transport électrique réalisées à très basse température (45 mK!) au laboratoire Pierre Agrain qui ont permis de mettre en évidence les toutes premières oscillations quantiques dans le composé métallique. Je me rappellerai aussi du superbe quench de la bobine supraconductrice à 14.3 Tesla qui a provoqué une évacuation impressionnante de tout l'hélium gazeux du cryostat!

Je remercie également Alain Audouard et David Vignolles pour les mesures sous champs magnétiques pulsés au LNCMI de Toulouse et pour l'aide dans l'analyse de ces données.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Marino Marsi et Gabriel Lantz pour

la collaboration fructueuse sur les superbes mesures de photoémission résolue en angle réalisées sur mes échantillons.

Un grand merci aussi à Philippe Saintavit pour ces nuits entières passées à discuter lors de mesure XNLD au synchrotron et à Brigitte Leridon pour son aide et ses conseils suite à une semaine entière de mesure sur le VSM-SQUID du LPEM avec l'objectif de mesurer l'aimantation de mes monocristaux.

Je ne saurais oublier Michele Casula qui a parfaitement joué son rôle de théoricien. Je le remercie pour l'intérêt qu'il a porté à mon sujet et son aide très précieuse.

Je remercie aussi les techniciens et les ingénieurs du laboratoire pour les formations, l'aide et les conseils apportés pendant ma thèse, en particulier Imène Esteve, Sébastien Charron, Hicham Moutaabbid et Benoit Baptiste.

Je tiens à saluer Bénédicte Faure, Régis Fournier et Lasaad Dammak pour leurs accompagnements et leurs disponibilités dans ma tâche d'enseignant.

Je tiens aussi à saluer Vincent Dubost pour ces discussions constructives autour des isolants de Mott.

J'adresse spécialement mes remerciements à mes co-bureaux et amis, Andreax, Mariorux, Mouhioumed, Gastouille, Micha, Paolo et Docteur Johan alias Croque qui ont transformé chaque jour ces heures de travail en vrai plaisir.

Je voudrai saluer tout particulièrement le renommé Docteur Croque et très récemment Maître de Conférence qui pratique l'art de toujours avoir raison! Bien que irritable cela a néanmoins été très utile, il faut bien l'avouer! Je le remercie pour sa grande patience envers moi et mes nombreuses questions ainsi que pour ses conseils toujours avisé (ou presque)! Je dois aussi insister sur l'importance qu'il a joué pour le déblocage lors de mes fits de magnétotransport, vive scilab :p. Je me souviendrai ces nombreux kebabs et sandwiches poulet chaud crudité (avec supplément mayonnaise et huile d'olive!) partagés ensemble pendant les quelques mois de travail intense de fin 2014 et début 2015.

Merci à Devaux, Mariorux, Guilhermux, Andreax, Croque qui ont toujours été présent pour une pause café (surtout l'un deux) et after-work bières (surtout deux autres) pour les bonnes discussions de sujets en tous genres ...

Et merci à tous les thésards (principalement) qui ont fait de l'IMPMC un lieu de travail agréable et convivial, Flo, Robergine, Sandix, Sarax, Louisiane, Clémence (et ses clémentine :p), Vincent N, Vincent V, Aymeric, Delhine, Mayax, Devaux (toujours là lui!), Marine (la stagiaire), Marinax, Guillaume M, Nielix, Guillaume A, Florent C, Sara, Aisha, Adriaan, Thibault, Nina, Zailan, Zhesheng, johnwayne (alias le chasseur), Sylvain (technicien émérite) Adrien D, Adrien M ... et j'en oublie sûrement mais merci à tous pour ces pauses, ces pots ou sorties qui redonnent du courage quand il faut aller travailler.

Je voudrais aussi remercier tous mes amis "de Grenoble" qui m'ont accompagné d'une manière ou d'une autre durant ces trois années de thèse.

Enfin à mes chères colocataires du boulevard Poniatowski qui ont vu au jour le jour la vie et les soucis d'un thésard avec tous les changements d'humeur que cela engendre.

Résumé

Dans le but de clarifier le mécanisme de la transition métal-isolant (MIT) pilotée par le dopage électronique x nous avons réalisé une étude expérimentale des propriétés structurales, électroniques et de transport du système quasi-2D $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$.

Pour mener à bien cette étude, nous avons tout d'abord optimisé la croissance de monocristaux pour des taux de substitution allant de $x=0$ à 1. Cela a permis de synthétiser de manière reproductible des monocristaux non lacunaires en soufre, de taille millimétrique et de haute qualité. L'analyse structurale de ces cristaux a permis d'établir une relation précise entre les distances métal-soufre apical et planaire et le taux de substitution x .

Le travail a ensuite été focalisé sur les propriétés électroniques de BaNiS_2 , la phase métallique précurseur de la MIT. Une comparaison des bandes expérimentales mesurées par photoémission résolue en angle (ARPES) avec des calculs *ab initio* dans l'approximation DFT + U révèle des effets notables des corrélations électroniques et des effets relativistes inattendus sur la structure de bandes. Nous avons clairement observé une levée de dégénérescence des bandes à Γ et à X due à un couplage spin-orbite et Rashba, respectivement. L'analyse des données suggère une structure électronique plus bi-dimensionnelle que celle prévu par le calcul. Ces résultats suggèrent un modèle de semi-métal compensé qui permet d'expliquer les propriétés de magnéto-transport que nous avons mesuré. Ce modèle prévoit trois voies de conduction : (i) des trous (h_1) et (ii) des électrons (e_1) largement majoritaires avec des mobilités modérées ainsi que (iii) des trous (h_2) minoritaires de très haute mobilité. L'analyse des mesures d'oscillations quantiques de la résistivité (Shubnikov-de Haas) et de l'aimantation (de Haas-van Alphen) a fourni une indication supplémentaire sur la topologie de la surface de Fermi ainsi que sur la masse effective et le temps de vie des quasi-particules. L'ensemble de ces résultats permet de conclure que la surface de Fermi est composée d'une unique nappe d'électrons en forme de cylindre gondolé suivant l'axe $\Gamma(\text{Z})$ et d'une poche de trous positionnée à mi-distance suivant $\Gamma\text{M}(\text{ZA})$ en forme d'une "flûte de champagne" avec une dispersion conique (point de Dirac) à $k_z = 0$ qui implique une masse effective très faible et donc une haute mobilité.

En conclusion, ce travail de thèse propose une description cohérente et complète des propriétés électroniques et de transport de BaNiS_2 . Le désaccord entre l'expérience et les calculs DFT est attribué aux effets des corrélations électroniques qui ne sont pas traitées de manière satisfaisante par l'approximation des électrons indépendants. De plus, l'existence d'un couplage spin-orbite et Rashba beaucoup plus importants que prévus suggèrent des propriétés topologiques non conventionnelles dans le système $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$.

Mots-clés

Transition de Mott, oscillations quantiques, ARPES, magnéto-transport, corrélations électroniques, synthèses

Abstract

In order to elucidate the mechanism of the metal-insulator transition (MIT) driven by doping x in the quasi two-dimensional $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$ system, in this Thesis we have carried out a systematic investigation of the structural, electronic and transport properties of high-quality $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$ single crystals with different substitution levels x in the 0-1 range. This study has first required an optimization of the synthesis conditions of the crystals grown by means of the flux technique.

We have first carried out a comprehensive structural study of the optimized crystals by means of X-ray diffraction has unveiled that, upon doping, the position of the Co/Ni ion in pyramidal coordination with one apical sulphur atom and four planar sulphur atoms progressively moves towards the latter atoms. As a result, in the metallic phase for $x \geq x_{cr} = 0.22$, carrier conduction is favored in the ab -plane and the metal-sulphur bond lengths become more isotropic.

The main results of the Thesis work concern BaNiS_2 , the metallic phase precursor of the MIT. On this phase, we have successfully establish precisely the band dispersion by angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES). This experimental data was compared with accurate *ab initio* calculations within the Density Functional Theory (DFT) that include a Hubbard repulsion term, U , and the spin-orbit coupling. We have found an excellent agreement between experimental data and calculations for $U=3$ eV. The data also show a very large spin-orbit splitting ≈ 50 meV at Γ and Z , which is unexpected in a $3d$ metal compound, where one order of magnitude smaller values are typically observed. The above calculations give a precise account of this observation, which is explained by the large out-of-plane dipolar field created by the apical sulphur. In agreement with the non-symmorphic symmetry of the crystal structure, this picture is supported by the prediction of a large Rashba band splitting along $X - M$ that might be observed in slightly electron-doped samples.

Quantum oscillation measurements of the resistivity (Shubnikov-de Haas) and of the magnetization (de Haas-van Alphen) provide further information on the electronic structure, in agreement with the previous ARPES data. Our results reveals the existence of an electron-like 2D pocket centered along ΓZ and a quasi-2D hole-like pocket located between Γ and M . This second pocket displays a conical dispersion at $k_z = 0$ (Dirac point).

By employing the above model of Fermi surface, a third study of the magnetotransport properties of the BaNiS_2 single crystals has enabled us to develop a transport model of compensated metal with three types of carriers : majority holes (h_1) and majority electrons (e_1) with a moderate mobility and minority holes (p_2) with a high mobility. The latter characteristics is explained by the large band dispersion at the Dirac point.

In conclusion, the results obtained from the three complementary studies of the electronic and transport properties object of this Thesis provide a consistent and complete description of BaNiS_2 . The experimental observation of pronounced two-dimensional properties, not explained by the calculations, reflect the limitations of the DFT in presence of electronic correlations. The large spin-orbit coupling observed experimentally and the prediction of a large Rashba effect caused by the non symmorphic symmetry open new interesting possibilities for the realization of topological phases in bulk systems.

Keywords

Mott transition, quantum oscillations, ARPES, magneto-transport, electronic correlations, crystal growth

Table des matières

Introduction	11
1 Présentation du système $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$, état de l'art	15
1.1 La transition de Mott	15
1.1.1 L'isolant de Mott	16
1.1.2 Transition isolant-métal dans les systèmes fortement corrélés	18
1.1.3 Quelques exemples de transition isolant-métal	20
1.2 Évolution des propriétés structurales et physiques de $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$ en fonction du dopage	24
1.2.1 Structure cristalline	24
1.2.2 Propriétés de transport	25
1.2.3 Propriétés magnétiques	28
1.2.4 Études de la structure électronique de $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$	30
1.2.5 Analogie avec des systèmes supraconducteurs HT_c	35
1.3 Études autour du système $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$	38
1.3.1 Effets de la pression dans BaCoS_2	38
1.3.2 Effets des lacunes de soufre dans $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_{2-\delta}$	39
1.3.3 Effets du dopage autre que le Co/Ni	41
1.4 Conclusions	41
2 Méthodes expérimentales	45
2.1 Synthèse et caractérisations structurales	45
2.1.1 Technique de croissance cristalline	45
2.1.2 Études structurales	47
2.2 Système de mesures, études des propriétés physiques	50
2.2.1 Le transport électrique	50
2.2.2 La susceptibilité magnétique	54
2.2.3 La chaleur spécifique	55
2.2.4 Les oscillations quantiques	56
2.2.5 La Spectroscopie de PhotoÉmission Résolue en Angle	59
3 Synthèse et études structurales de monocristaux	63
3.1 BaNiS_2	63
3.1.1 Synthèse par voie stoechiométrique	64
3.1.2 Synthèse par voie non stoechiométrique	65
3.1.3 Optimisation de la qualité cristalline	67
3.2 BaCoS_2	70
3.2.1 Cycles thermiques et synthèses réalisées	70
3.2.2 Détermination du pré-traitement thermique : étape 1	71

3.2.3	Optimisation de la croissance cristalline : étape 2	73
3.3	BaCo _{1-x} Ni _x S ₂	74
3.3.1	Cycles thermiques	74
3.3.2	Étude structurale des poudres par DRX	74
3.3.3	Étude structurale des monocristaux par DRX	75
3.3.4	Analyse quantitative du rapport Ni/Co : MEB	75
3.4	Conclusion	79
4	La structure électronique de BaNiS₂ – partie I	85
4.1	Calculs de bandes : Théorie de la fonctionnelle de la densité	85
4.2	Article : "Very large spin-orbit and Rashba couplings in BaNiS ₂ bulk metal"	87
4.3	Bilan des résultats	99
4.3.1	Effets du potentiel de répulsion U et du coulage spin-orbite sur la structure électronique	99
4.3.2	Contribution des orbitales : expérimentale et calculée	99
4.3.3	Dispersions des bandes ARPES et des bandes calculées	101
4.3.4	Dispersion suivant k_z	101
4.4	Conclusions	102
5	Étude des propriétés physiques de BaNiS₂	105
5.1	Article : "Magnetic and magnetotransport properties of single crystals of BaNiS ₂ semimetal with a quasi two-dimensional lattice"	105
5.2	Bilan des résultats	125
5.2.1	Propriétés magnétiques	125
5.2.2	Propriétés thermodynamiques	126
5.2.3	Propriétés de transport	126
5.3	Conclusions	128
6	La structure électronique de BaNiS₂ – partie II	131
6.1	Article : "Quantum oscillations study of the Fermi surface of BaNiS ₂ with a remarkable spin-orbit interaction"	131
6.2	Bilan des résultats	146
6.2.1	Dépendance en température	146
6.2.2	Dépendance angulaire	146
6.3	Conclusions	147
	Conclusions et Perspectives	149
	Bibliographie	153

Introduction

La théorie classique de bandes permet d'expliquer les propriétés métalliques ou isolantes des métaux simple ainsi que des semiconducteurs. Cette théorie a été mis en défaut pour la première fois dans les années 1937 suite aux travaux des physiciens néerlandais Jan De Boer et Evert Verwey sur des métaux de transition, comme l'oxyde de nickel. En effet, le comportement isolant et antiferromagnétique de ces métaux de transition ne peut être expliqué par la théorie classique des bandes car cela nécessite la prise en compte du comportement corrélé des électrons. Une nouvelle branche de la physique du solide est alors apparue : **la physique des systèmes fortement corrélés**. De nombreuses propriétés physiques aussi intéressantes qu'exotiques ont été découvertes dans ces matériaux à fortes corrélations électroniques. On trouve notamment dans ces matériaux des transitions métal-isolant (MIT), dites de Mott, qui sont contrôlées par différents paramètres (température, pression, dopage chimique). Parmi ces matériaux, on trouve des supraconducteurs à haute température critique (HT_c) avec le cas très connu des oxydes de cuivre bidimensionnels.

Dès lors, de nombreuses théories ont vu le jour pour expliquer ces propriétés physiques remarquables. Ces théories sont tenues en échec à cause de la difficulté du problème à N-corps due aux corrélations entre électrons. C'est pourquoi, le phénomène de supraconductivité HT_c ainsi que le(s) mécanisme(s) contrôlant la transition métal-isolant (isolant de Mott) font toujours partie des problèmes majeurs de la physique du solide. Une difficulté supplémentaire dans l'étude des isolants de Mott est la présence d'un couplage à la MIT entre les degrés de liberté électroniques et les degrés de liberté du réseau. La clé de la supraconductivité HT_c a longtemps été d'avoir un système avec une seule bande active $d_{x^2-y^2}$ présentant de fortes corrélations électroniques et une forte interaction antiferromagnétique. Cependant la découverte, en 2008 par l'équipe du japonais Hideo Hosono, de supraconductivité HT_c dans des systèmes multi-bandes et modérément corrélés à base de fer, suggère que d'autres voies possibles existent pour trouver des matériaux supraconducteurs à des températures élevées.

C'est dans ce contexte que s'inscrit l'étude du système quasi-2D $BaCo_{1-x}Ni_xS_2$ aux corrélations électroniques modérées mais nécessaires pour expliquer la topologie de la structure électronique. En effet, le fait que les paramètres de maille de $BaCo_{1-x}Ni_xS_2$ évoluent continuellement en fonction de x sans transition structurale à la transition de Mott, font de lui un prototype potentiel pour l'étude de cette transition. $BaCo_{1-x}Ni_xS_2$ fréquemment comparé aux oxydes de cuivre supraconducteurs HT_c car il présente plusieurs similitudes avec ces derniers. Les similitudes se retrouvent notamment au niveau de la structure cristallographique en couches avec des plans carrés actifs (Co,Ni)S, ainsi qu'au niveau du diagramme de phase électronique ($T-x$). Dans les deux cas une transition de Mott entre un état paramagnétique métallique vers un état antiferromagnétique isolant

est visible. Une des raisons avancées pour expliquer l'absence de supraconductivité dans $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$ est sa structure électronique multi-bandes. Cependant la récente découverte des supraconducteurs multi-bandes de la famille des pnictures à base de fer incite à de nouvelles études concernant $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$.

Ce manuscrit est construit et motivé par les idées énoncées ci-dessus. Nous commencerons par faire l'état de l'art de la recherche sur $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$, en incluant les concepts fondamentaux de la transition de Mott. Le second chapitre sera consacré aux détails techniques concernant la croissance cristalline et aux mesures des propriétés physiques des échantillons.

Le troisième chapitre présentera l'étude de la synthèse et de la caractérisation structurale des monocristaux de $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$. Une attention particulière sera donnée à l'amélioration de la qualité cristalline des cristaux de BaNiS_2 .

Le quatrième chapitre sera consacré à l'étude expérimentale de la structure électronique de BaNiS_2 par des mesures spectrales de photoémission résolue en angle réalisées sur synchrotron. Ces résultats seront comparés à des calculs de structure de bandes *ab initio* par DFT qui prennent en compte l'effet des corrélations électroniques en incluant un terme de répulsion Coulombienne U ainsi que les interactions spin-orbites en prenant en compte les effets relativistes.

Le cinquième chapitre présentera principalement les résultats obtenus par des études de transport électronique et magnétiques dans BaNiS_2 . Nous discuterons notamment l'évolution en fonction de la température des densités de porteurs et de leurs mobilités, extraites des mesures de magnéto-transport.

Enfin, dans le sixième une étude des oscillations quantiques sera effectuée par des mesures de la magnétorésistance (effet Shubnikov-de Haas) à très basses températures et via des mesures de torque (effet de Haas-van Alphen) sous de forts champs magnétiques pulsés. Une analyse de la dépendance de ces oscillations quantiques en fonction de la température et de l'angle θ entre le champ magnétique et l'axe \mathbf{c} du cristal sera détaillée.

"L'homme ne peut devenir homme que par l'éducation"

Kant

Chapitre 1

Présentation du système $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$, état de l'art

$\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$ fait partie des systèmes où l'effet des corrélations électroniques a un rôle majeur dans la compréhension des propriétés physiques. Avec une structure cristallographique en réseau carré quasi-2D, ce système présente une transition de Mott, pour une valeur x en nickel, où les mécanismes qui pilotent cette transition ne sont pas clairement élucidés. Dans la première partie, nous reprendrons quelques concepts pour comprendre la base de la transition de Mott illustrée par deux exemples types. La deuxième et troisième partie résumeront les études précédentes sur le composé $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$.

1.1 La transition de Mott

Il est possible de répertorier les isolants en plusieurs catégories suivant les interactions présentes dans le matériau :

- Les isolants de Bloch-Wilson plus communément appelés isolants de bandes sont dus à l'interaction des électrons avec le potentiel périodique des ions.
- Les isolants de Peierls dus à l'interaction des électrons avec les déformations statiques du réseau.
- Les isolants dus à l'instabilité des ondes de densité de charge ou de spin, CDW ou SDW.
- Les isolants d'Anderson dus à la présence de désordre, ex. interaction des électrons avec des impuretés ou avec d'autres imperfections du réseau.
- Enfin, les isolants de Mott dus à des interactions électrons-électrons.

Dans la plupart des cas une théorie simplifiée ne considérant qu'un seul électron est suffisante pour comprendre les mécanismes responsables du comportement isolant, cependant les isolants de Mott nécessitent un modèle à plusieurs électrons pour être décrits. Il existe quelques revues sur le sujet, parmi lesquelles l'ouvrage historique de Mott [56], une revue de Imada et al. [28], ainsi que l'ouvrage "The Mott Metal-Insulator transition" de F Gebhardt. Signalons enfin par V. Dubost un travail récent (2014) de compilation, de synthèse et de "vulgarisation" des principaux travaux théoriques sur le sujet, sous la forme d'un document de travail disponible en accès libre en ligne sur le serveur HAL Archives Ouvertes [13].

1.1.1 L'isolant de Mott

Un isolant de Mott se forme lorsque l'énergie de répulsion Coulombienne U entre deux électrons sur un même site devient dominante devant l'énergie de stabilisation cinétique t (terme de saut) intervenant entre les plus proches voisins. De ce fait chaque électron reste localisé sur le site atomique parent, (voir l'illustration en figure 1.1). Une simple théorie des bandes ne suffit plus pour expliquer le comportement isolant du système qui présente des bandes partiellement remplies. C'est pourquoi : Hubbard, Gutzwiller, Kanamori et Anderson ont développé un modèle théorique appelé modèle de Hubbard où l'hamiltonien minima (de Hubbard) permet de décrire ces isolants de Mott :

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle \sigma} (c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + c_{j,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma}) + U \sum_i n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow} \quad (1.1)$$

où t correspond à l'amplitude de saut entre les sites voisins $\langle i, j \rangle$, c'est à dire l'énergie cinétique (qui donne la largeur de bande sans interaction $W = 8t$, cas 3D avec 8 premiers voisins, $W = 4t$ cas 2D, $W = 2t$ cas 1D) et $\sigma = \uparrow, \downarrow$ représente le spin de l'électron.

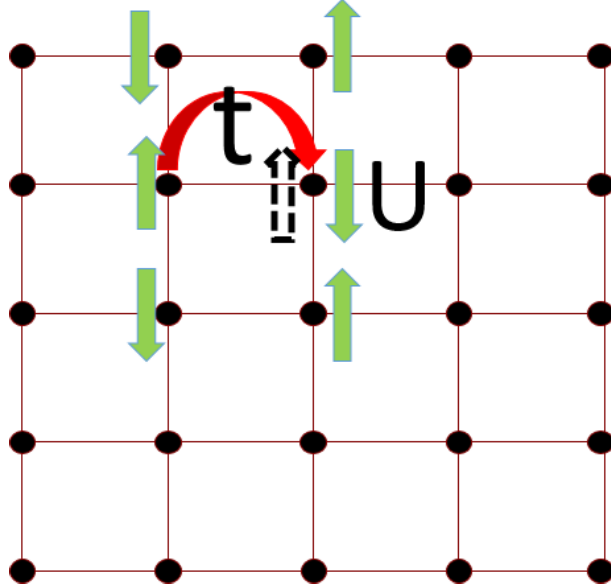
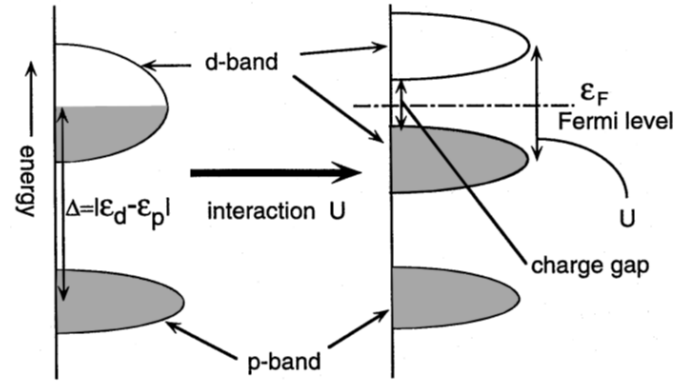


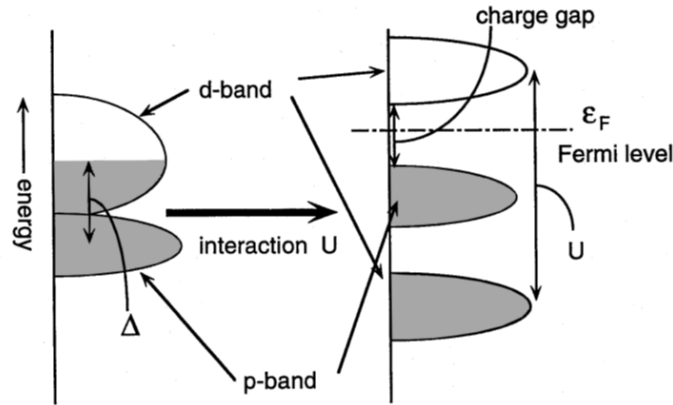
FIGURE 1.1 – Illustration du saut d'un électron se déplaçant d'un site à l'autre (amplitude de saut t) et de la répulsion Coulombienne lorsque deux électrons sont sur le même site (terme U), dans un système carré 2D.

Il y a deux paramètres importants dans le modèle de Hubbard : la force des corrélations électroniques identifiée par le terme U/t et le remplissage de la bande n identifié par le terme $\sum_i n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow}$. Considérons un matériau formé par un métal de transition et par un ligand, normalement si $U < W$ alors le composé est métallique avec une bande à demi remplie alors que si $U > W$ il y a apparition d'un gap de charge, et la bande d de conduction initiale se sépare en deux sous-bandes dites de Hubbard, comme illustré dans la figure 1.2. Une autre grandeur est importante pour distinguer les isolants de Mott d'autres isolants à fortes corrélations qui est l'écart d'énergie (Δ) entre la bande p du ligand et d du métal, schématisé par la figure 1.2 [78]. Si $\Delta > U$ ce qui est généralement le cas lorsque le ligand est de l'oxygène le comportement isolant est principalement déterminé par U/t et

donc l'isolant sera appelé isolant de Mott. Cependant si nous descendons dans la colonne des chalcogènes (O, S, Se, Te) l'énergie de la bande p du ligand va augmenter et va se rapprocher de plus en plus de la bande $3d$ du métal, jusqu'à ce que $\Delta < U$. Dans cette dernière configuration le comportement isolant est plutôt déterminé par le transfert de charge et sera appelé isolant à transfert de charge.



(a) Mott-Hubbard Insulator



(b) Charge Transfer Insulator

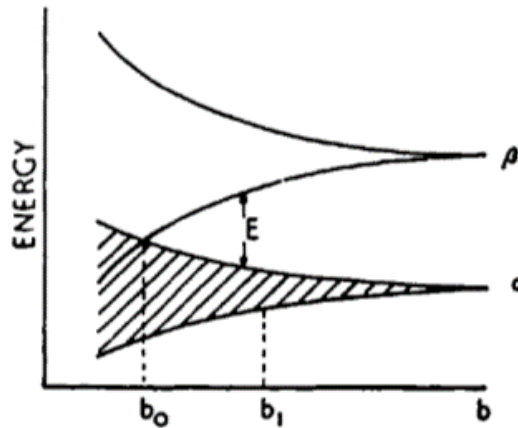
FIGURE 1.2 – Représentation schématique de la distinction entre un isolant de Mott au sens strict (a) et un isolant à transfert de charge (b). Dans le cas d'un isolant de Mott, la bande p reste située sous la bande de Hubbard inférieure, tandis que dans un isolant à transfert de charge, la bande p est située entre les bandes inférieure et supérieure de Hubbard [28].

Le modèle de Hubbard est un modèle simple qui permet de modéliser un isolant de Mott mais à cependant quelques limitations : L'hamiltonien de Hubbard permet de prendre en compte les électrons seulement sur une seule bande et ne trouve de solution exacte que dans deux limites opposées. Le cas unidimensionnel, où il est exactement soluble par l'anzatz de Bethe [41], et le cas de la dimensionnalité infinie, c'est à dire où un site serait entouré d'une infinité de voisins, résolu par la Théorie Dynamique des Champs Moyen (DMFT) [24, 37].

1.1.2 Transition isolant-métal dans les systèmes fortement corrélés

Les termes de répulsion Coulombienne et d'énergie cinétique du saut d'un électron d'un site à l'autre sont essentiels pour expliquer et piloter la transition métal-isolant de Mott. Les matériaux à fortes corrélations électroniques se rencontreront principalement dans des composés de métaux de transition ou de terres rares car les orbitales s et p sont généralement étendues dans l'espace alors que les orbitales d et f sont plus contractées (dû au fait que les électrons sont plus proches du noyau). Ceci a deux conséquences : (1) Le recouvrement entre les orbitales d ou f de deux atomes voisins est relativement faible, ce qui limite la délocalisation des électrons. (2) L'occupation de la même orbitale par deux électrons va entraîner, du fait de la répulsion Coulombienne, un coût énergétique plus important. Nous nous attendons à ce que la transition se produise lorsque ces deux énergies sont comparables. En effet lorsque la distance inter-atomiques est importante, le recouvrement entre orbitales est faible et le système est isolant. Et au fur et à mesure que la distance inter-sites diminue, le recouvrement entre orbitales atomiques augmente jusqu'au croisement des bandes, pour une distance notée b_0 correspondant à la transition métal-isolant, voir figure 1.3.

Dans les composés de métaux de transition, le métal est généralement entouré d'atomes ligands de valence négative, comme les chalcogènes. Le recouvrement est alors déterminé par le transfert indirect entre les orbitales d et les orbitales p du ligand noté t_{dp} , le saut entre deux atomes du métal sera effectué par l'intermédiaire d'un atome du ligand. Ainsi le recouvrement entre les orbitales contrôle directement l'amplitude du saut t . Finalement les deux paramètres importants qui permettent de piloter la TMI de Mott sont le rapport U/t (U/W) contrôlable via le recouvrement entre orbitales (ex. par modification de la pression hydrostatique ou de la pression chimique) et le remplissage de la bande n (ex. par dopage chimique).



Showing a full zone (α) and an empty zone (β) varying with the interatomic distance b .

FIGURE 1.3 – Représentation schématique de l'apparition d'une transition métal-isolant en fonction de la variation de la distance inter-atomiques. D'après l'article de N. F. Mott [1].

La TMI de Mott survient donc lorsque la largeur de bande, mesurant l'énergie cinétique, devient comparable à la répulsion Coulombienne. Dans le premier cas, lorsque l'énergie cinétique est supérieure à la répulsion, l'on obtient un métal, dans l'autre cas,

la tendance à la localisation par la répulsion l'emporte et l'on obtient l'isolant de Mott. Historiquement, les approches théoriques sont parties des deux pôles : isolant puis métal. L'approche de Mott Hubbard (1963-1965), prend comme point de départ les niveaux atomiques et comme nous l'avons discuté, la répulsion Coulombienne ouvre un gap de charge et le matériau est isolant. Les deux bandes de Hubbard sont donc des niveaux atomiques élargis par l'hybridation avec le couplage entre sites défini par le terme de saut.

Peu après (1965-1970) c'est développé l'approche de Gutzwiller Brinkman Rice. Le point de départ est cette fois ci le métal sans corrélations. Pour introduire les dites corrélations due à la répulsion Coulombienne, on va peu à peu interdire la double occupation des sites pour les électrons du métal, voir figure 1.4. Or pour se propager de site en site, un électron doit créer des paires "sites vides - sites doublement occupés". Intuitivement, si la double occupation est petit à petit interdite, l'électron aura de plus en plus de mal à se propager dans le milieu : sa masse effective renormalisée va augmenter jusqu'à devenir infinie à la transition. Or la masse effective renormalisée est une grandeur accessible expérimentalement par les mesures de chaleur spécifique et de susceptibilité magnétique : on s'attend donc à ce que leur augmentation, tout en gardant un rapport de Wilson proche de 1, soit une signature expérimentale des fortes corrélations dans un métal que l'on va donc rechercher dans ces matériaux.

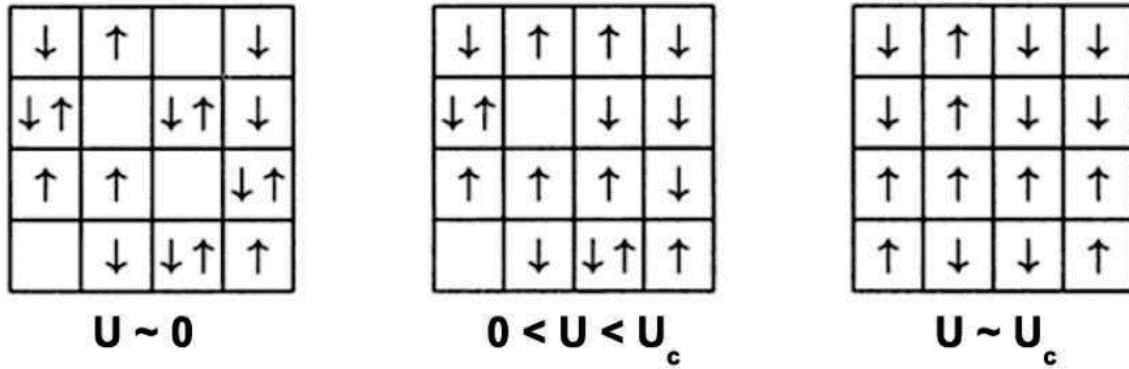


FIGURE 1.4 – Interprétation physique de la transition selon Gutzwiller-Brinkman-Rice. Au fur et à mesure du branchement des interactions Coulombiennes, la double occupation sera peu à peu interdite, aboutissant, pour $U = U_c$ à la Transition Métal-Isolant.

Enfin, dans les années 1990-2000, ces deux approches ont été englobés dans la Théorie du Champ Moyen Dynamique (DMFT) qui reformule le problème initial de Hubbard sur réseau en un problème à un site couplé à un bain (Aspect : "Champ Moyen") mais dont le couplage entre le site et le bain est dépendant de l'énergie (Aspect "Dynamique") pour capturer à la fois les phénomènes à basse énergie, le métal, et à haute énergie, les bandes de Hubbard de l'isolant. Les calculs réalisés dans la théorie DFMT prédisent l'évolution de la densité d'état en fonction du rapport U/t (U/W). Ces résultats représentés en figure 1.5 montrent clairement la transition d'un système pour $U = 0$ métallique classique vers un état isolant de Mott lorsque $U/W = 2$. On notera que pour une valeur intermédiaire de $U/W = 1.2$ le système transit par un état métallique corrélé identifiable par un pic de quasi particule au niveau de Fermi.

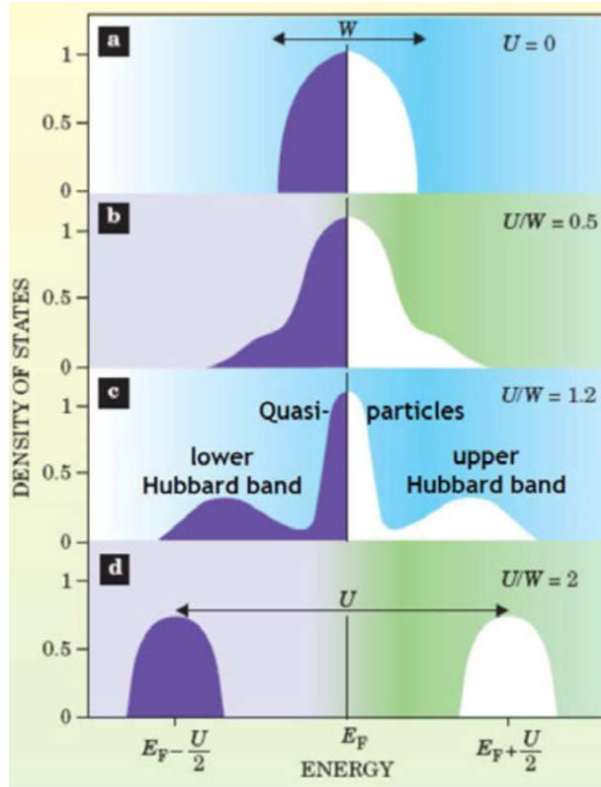


FIGURE 1.5 – Évolution de la densité d'état en fonction du rapport U/t (U/W) dans le cadre de la théorie DMFT proposée par G. Kotliar et al. [38].

1.1.3 Quelques exemples de transition isolant-métal

Il existe de nombreux exemples de composés qui présentent des TMI de Mott dans la littérature, notamment quelques-uns répertoriés par Imada et al. [28]. Le but ici n'est pas de faire une liste exhaustive mais de présenter des mesures caractérisant la TMI de deux ou trois systèmes représentatifs des différents types d'isolants de Mott que l'on peut trouver dans la littérature.

$\text{V}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_3$

Le cas très étudié de V_2O_3 est considéré comme un prototype des isolants de Mott ($\Delta > U$) où la transition métal-isolant entre un isolant antiferromagnétique et un métal corrélé est contrôlée par la largeur de bande W . V_2O_3 adopte une structure de type corindon, représentée en figure 1.6, dans laquelle les ions vanadium (V) sont en coordination octaédrique avec un degré d'oxydation 3+. Ils sont arrangés par paires d'octaèdre avec une liaison V-V suivant l'axe c et forment un réseau en nid d'abeille dans le plan- ab .

Dans ce composé la largeur de bande peut être contrôlée par la pression hydrostatique externe ou chimique par la substitution isovalente sur le site du vanadium. Notamment par du chrome de rayon ionique plus petit, impliquant une pression chimique négative ou par du titane de rayon ionique plus grand, impliquant une pression chimique positive. Le diagramme de phase présenté en figure 1.7 (a) résulte d'un regroupement de mesures de résistivité et de susceptibilité (figure 1.7 (b) et (c)).

Enfin, la figure 1.7 (d) illustre l'évolution des paramètres de maille en fonction de la concentration en chrome ou titane à la température ambiante. La présence de trois phases

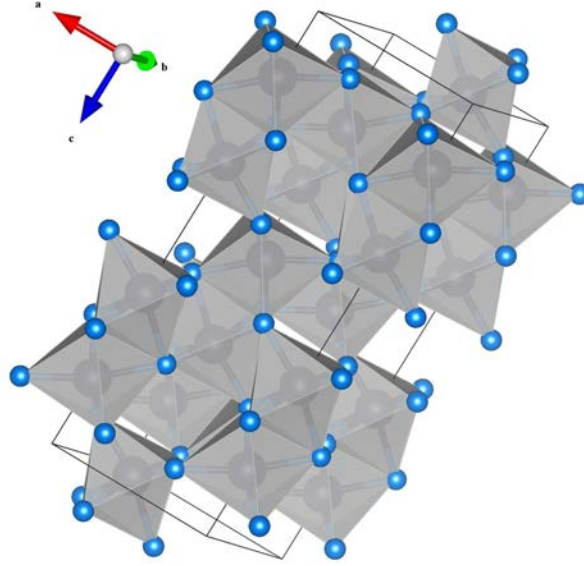


FIGURE 1.6 – Structure cristalline de type corindon (rhomboédrique), de V_2O_3 . Le vanadium (en noir) est en coordination octaédrique et les octaèdres VO_6 (en gris, sommets d'oxygène bleu) sont associés par paires, parallèlement à l'axe c , par le partage des faces.

différentes est constatée : une phase métallique paramagnétique, une phase isolante paramagnétique et une phase isolante antiferromagnétique. Cette dernière phase, présente à basse température, s'accompagne d'une distorsion monoclinique et l'état antiferromagnétique est expliquée par un ordre de spin. Dans le cas d'une substitution isovalente sur le site métallique le rôle de la pression chimique est identique à celui de la pression hydrostatique, comme le montre le diagramme de phase, où la discontinuité des paramètres de maille traduit la transition M-I.

$NiS_{2-x}Se_x$

NiS_2 quant à lui est considéré comme un exemple typique des isolants à transfert de charge [18]. Sa structure cristalline de type pyrite présentée en figure 1.8 est identique à celle de FeS_2 . Le nickel, en coordination octaédrique avec un degrés d'oxydation de $2+$, forme une structure de type NaCl avec les paires S_2^{2-} . De l'autre côté, $NiSe_2$, de même structure que NiS_2 , est un métal paramagnétique car les orbitales p de Se_2^{2-} sont spatialement plus étendues que celles de S_2^{2-} , impliquant des interactions de transfert plus importantes entre les orbitales $p-d$ et $p-p$ et qui permettent de fermer le gap de charge.

Le diagramme de phase en figure 1.9 (c) a été établi à partir du recoupement de mesures de résistivité et de susceptibilité en fonction de la température, de la teneur en sélénium et de la pression [53, 48]. La substitution de S par Se augmente le recouvrement tout en relevant le niveau des orbitales p dans l'image des isolants à transfert de charge et donc stabilise la phase métallique. Ceci est clairement visible aussi bien dans la résistivité que dans la susceptibilité pour $x = 0$ et $x = 0.72$ sur la figure 1.9 (a) et (b). Depuis la phase métallique le coefficient de sommerfeld γ augmente lorsque la concentration en Se diminue jusqu'à un maximum à $x = 1$, indiquant un important effet de renormalisation de la masse effective dans la région $x = 1$ avant la transition M-I.

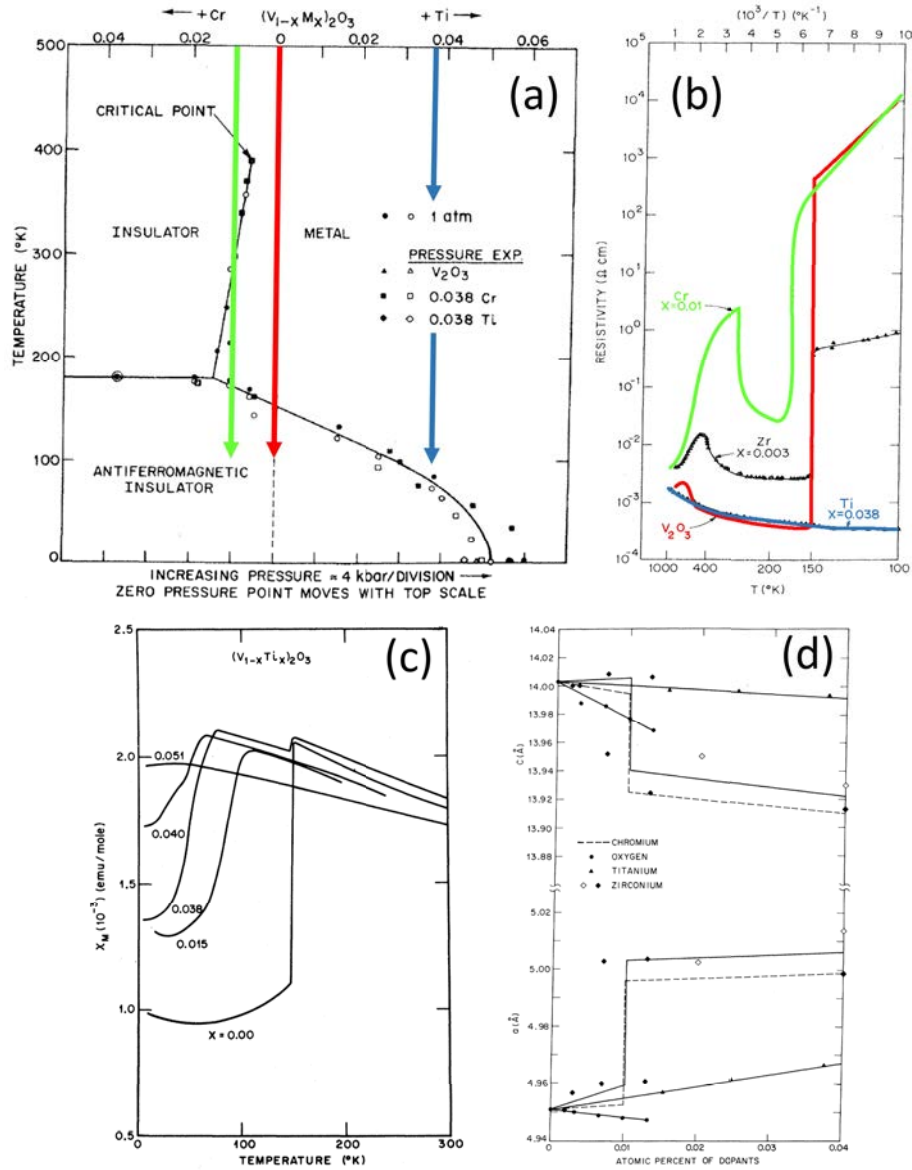


FIGURE 1.7 – Illustration de différents aspects de la Transition Métal-Isolant dans V_2O_3 (a) Diagramme de phase Pression-Température. (b) Mesures de résistivité en fonction de la température illustrant le franchissement de différentes transitions dans le diagramme de phase. Vert, dopage au chrome, passage de l'isolant paramagnétique, au métal, puis à l'isolant AF. Rouge, composé stœchiométrique, passage du métal à l'isolant AF. Bleu, dopage au titane : comportement métallique. (c) Mesures de susceptibilité magnétique en fonction de la température pour différentes substitutions en titane montrant la déstabilisation de la phase isolante AF au profit de la phase métallique. (d) Évolution des paramètres de maille à 300 K en fonction de la concentration en dopant : chrome ou titane. D'après les résultats de McWhan et al., 1973 [50].

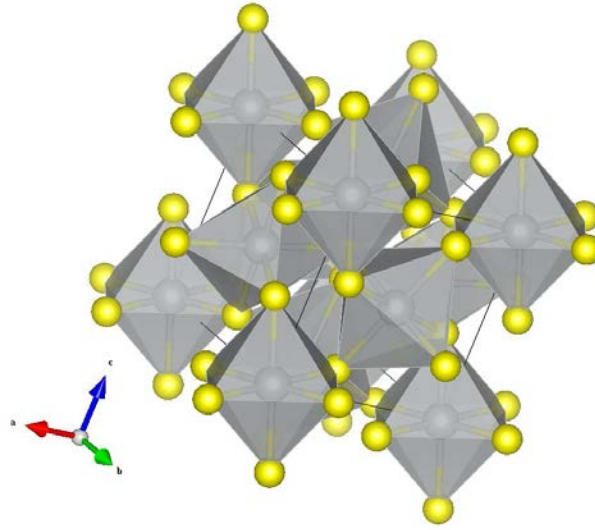


FIGURE 1.8 – Structure cristalline de type pyrite de NiS_2 . Le nickel (en gris) est en coordination octaédrique avec les atomes de soufre (en jaune).

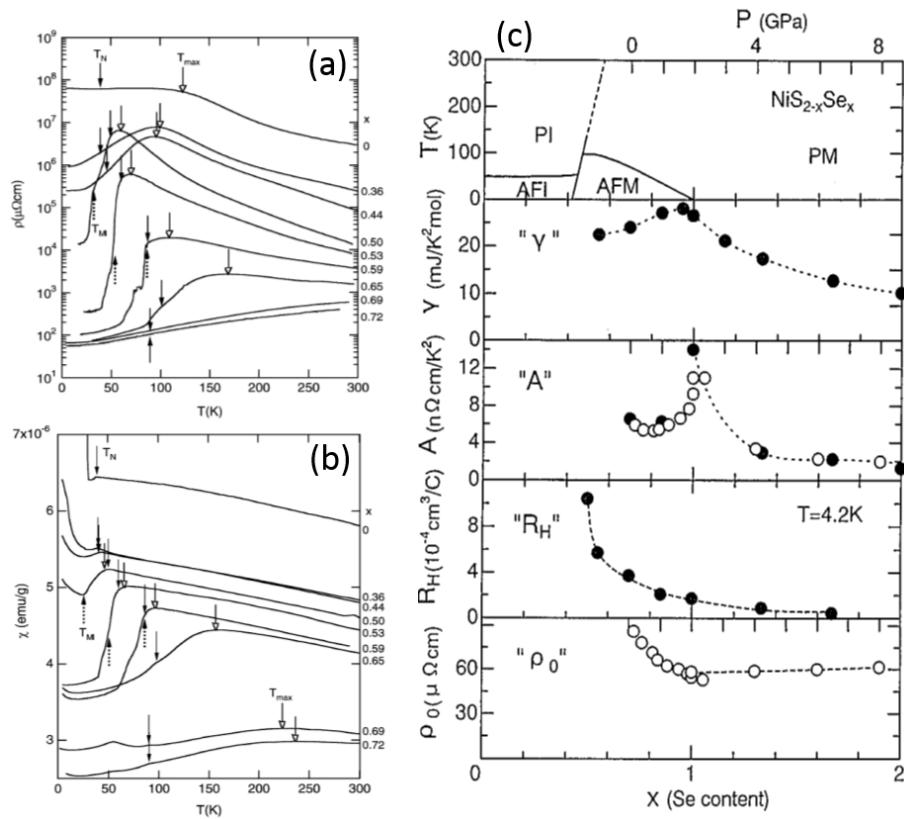


FIGURE 1.9 – Mesure de résistivité (a) et de la susceptibilité (b) en fonction de la température pour différentes teneurs x en sélénium [48]. (c) De haut en bas : Diagramme de phase de $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ en fonction du taux de sélénium (en bas) et de la pression (en haut), coefficient de sommerfeld, coefficient A de la résistivité suivant la loi en T^2 , coefficient de hall à 4.2 K, résistivité résiduelle [53].

1.2 Évolution des propriétés structurales et physiques de $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$ en fonction du dopage

1.2.1 Structure cristalline

La découverte par I. E. Grey et al. en 1970 [25] du composé BaNiS_2 a permis de résoudre sa structure cristallographique par une analyse de diffraction des rayons X (DRX) sur un monocristal. BaNiS_2 cristallise dans une structure tétragonale ($P4/nmm$) avec des paramètres de maille $\mathbf{a} = 4.430(1) \text{ \AA}$ et $\mathbf{c} = 8.893(2) \text{ \AA}$ dans laquelle le Ni^{2+} , en coordination V avec le soufre, est à l'intérieur d'une pyramide de soufre à base carrée, (voir figure 1.10). La structure $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$ peut être vue comme une alternance de plans Co/Ni-S et de plans Ba-S. Le métal est légèrement décalé par rapport à la base carrée de soufre de $\pm 0.83 \text{ \AA}$ pour le composé BaCoS_2 [67] et de $\pm 0.77 \text{ \AA}$ [25] pour le composé BaNiS_2 . La structure de BaCoS_2 , résolue presque un quart de siècle plus tard par N. C. Baenziger et al. [4] par une analyse DRX sur monocristal, présente une faible distorsion monoclinique ($P2/n$) par rapport à la structure de BaNiS_2 avec un angle $\gamma = 90.43(4)^\circ$ et des paramètres de maille $\mathbf{a} = 4.573(3)$, $\mathbf{b} = 4.570(2) \text{ \AA}$ et $\mathbf{c} = 8.937(2) \text{ \AA}$. Par la suite deux autres polymorphes de BaCoS_2 ont été proposés : une structure orthorhombique ($Cmma$) clairement visible par une analyse de DRX sur poudre (par une séparation des réflexions (111)) et une structure tétragonale ($P4/nmm$) seulement mise en évidence sur monocristaux [67] [52] [21]. Dans le but de comparer les paramètres de maille des polymorphes, la structure orthorhombique peut être ramenée à une représentation équivalente dans la structure monoclinique avec l'angle $\gamma \sim 90.43^\circ$ au lieu de 90° dans la structure $Cmma$. Cependant quel que soit le modèle structural proposé ci-dessus, tous présentent des positions atomiques et des paramètres de maille similaires, avec des écarts de valeurs $< 1\%$, (cf figure 1.10).

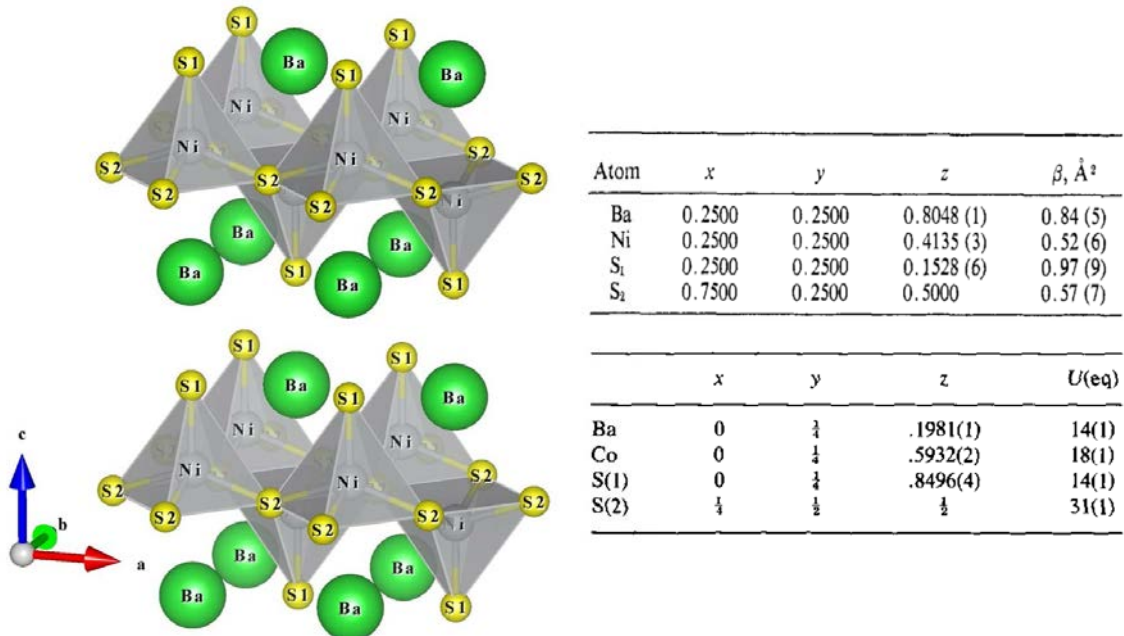


FIGURE 1.10 – A gauche, structure de BaNiS_2 réalisée avec les données de I. E. Grey et al. [25]. A droite, données de cristallographie de BaNiS_2 et de BaCoS_2 (orthorhombique) après affinement [25, 67].

D'après L. S. Martinson et al. [47], la structure de $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$ conserve une distorsion monoclinique lorsque l'on substitue moins de 10% de cobalt par du nickel alors qu'il adopte la structure tétragonale identique à celle de BaNiS_2 pour des taux supérieurs à 0.1. Dans toute la série $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$, le paramètre de maille c ne change quasiment pas en fonction du dopage x alors que a diminue progressivement mais pas linéairement lorsque x augmente [47], voir la figure 1.11. La simplicité de la structure réside dans des positions atomiques de haute symétrie, seul les coordonnées z du baryum, du cobalt/nickel et du soufre apical (S1) sont libres, (cf. figure 1.10).

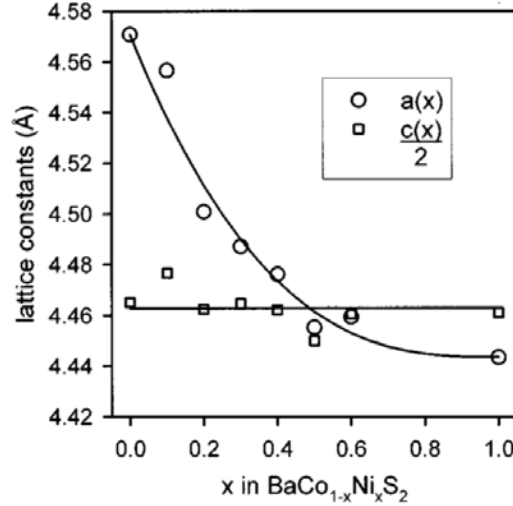


FIGURE 1.11 – Évolution des paramètres de maille a et c en fonction de x dans $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$ après affinements des données de DRX sur poudre effectuée à température ambiante [47].

En conclusion de cette sous-partie, les paramètres de maille varient continuellement en fonction de x . Pour des taux x de substitution en nickel $< 10\%$, une légère distorsion de la structure semble exister. Cette distorsion nécessite d'être clarifiée notamment à cause de l'effet des lacunes de soufre dans $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$, voir la discussion ci-après.

1.2.2 Propriétés de transport

BaCoS_2 présente une résistance qui augmente exponentiellement lorsque la température décroît, comportement caractéristique d'un composé isolant (voir figure 1.12). Plusieurs mesures réalisées sur des échantillons polycristallins montrent que la résistivité à haute température suit le modèle d'activation thermique d'un semi-conducteur extrinsèque défini par l'équation :

$$\rho(T) \propto \exp \left[\frac{E_a}{k_B T} \right]$$

avec une énergie d'activation $E_a \sim 0.14$ eV [67, 46, 47, 16].

Selon L. S. Martinson et al. la courbure de la résistivité à basse température dans BaCoS_2 ($\sim 110\text{K}$) serait due à la présence de lacunes de soufre influençant la diffusion des porteurs de charge [47]. La mesure de résistance sur un monocristal de BaCoS_2 en figure 1.12 présente un comportement similaire aux mesures sur polycristaux avec une cassure à basse température de la résistance à ~ 50 K avec une valeur de résistance à saturation

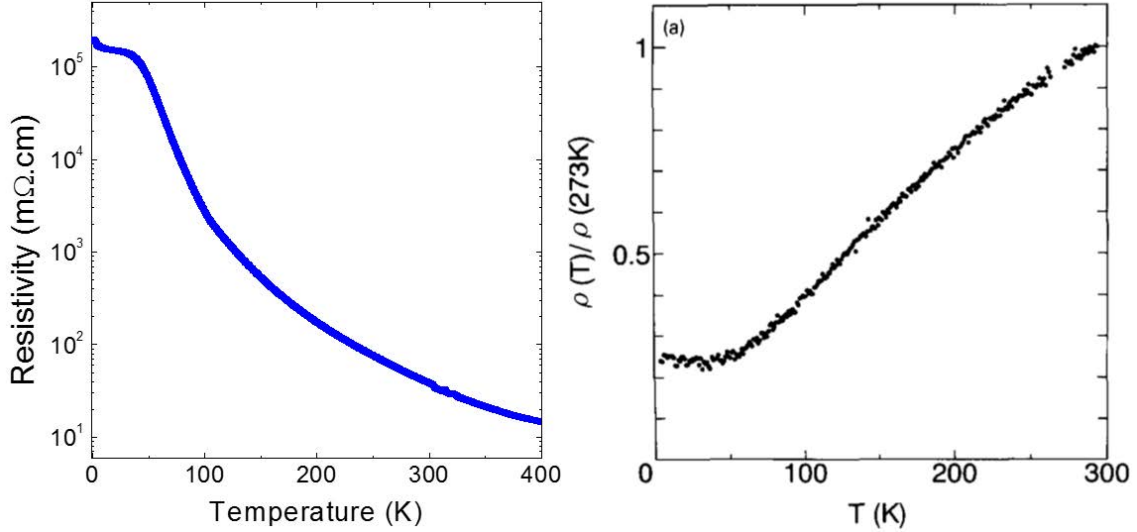


FIGURE 1.12 – Résistivité électrique mesurée selon les plans ab de monocristaux (gauche) de BaCoS_2 à l'aide du PPMS du laboratoire et (droite) BaNiS_2 selon S. Shamoto et al. [64].

d'environ 3 kΩ, soit beaucoup plus basse que celle sur polycristaux de L. S Martinson et al [47] (~ 110 K). Ceci pourrait indiquer une plus faible présence de lacunes de soufre dans notre cristal de BaCoS_2 que dans les polycristaux.

À l'autre extrême de la série $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$, I. E. Grey avait déjà en 1970 déterminé un comportement métallique de la résistivité électrique en fonction de la température par une mesure sur polycristal, comportement confirmé par la mesure de la résistivité selon le plan- ab d'un monocristal (voir figure 1.12 et ref [64]). La valeur de la résistivité à 300 K, égale à 0.16 mΩ.cm, est caractéristique d'un comportement de type mauvais métal ou semi-métal.

L'effet de la concentration x en nickel sur la résistivité a été exploré par plusieurs groupes afin d'étudier la transition métal-isolant et dans l'espoir de découvrir une zone supraconductrice [46, 70, 47]. Les études montrent une diminution du caractère isolant lorsque x augmente jusqu'à une valeur critique $x_{cr} \sim 0.22$ pour laquelle le $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$ adopte un comportement métallique, comme illustré en figure 1.13. La résistivité à haute température dans la partie isolante suit toujours le modèle d'activation thermique d'un semi-conducteur intrinsèque (voir figure 1.13) avec un gap qui diminue avec l'augmentation de la concentration en Ni jusqu'à disparition de celui-ci pour $x \geq 0.2$.

À basse température ($T \lesssim 50$ K), la résistivité de $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$ dans la partie isolante, se comporte suivant le modèle VRH avec $d = 3$ et T_0 qui décroît lorsque x augmente indiquant que la localisation des porteurs proche de l'énergie de Fermi (E_F) faiblit lorsque la concentration de nickel augmente [47].

Le modèle de "saut à portée variable" (VRH) a été développé par N. F. Mott [55] pour expliquer le transport à basse température dans des systèmes désordonnés. Lorsque l'énergie thermique n'est pas suffisante pour permettre à une charge localisée de sauter sur son voisin le plus proche, la charge préférera sauter sur un site plus éloigné d'énergie plus faible, pour maximiser le gain d'énergie. La résistivité s'exprimera sous la forme :

$$\rho(T) = \rho_M \cdot \exp \left[\left(\frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{d+1}} \right] \quad (1.2)$$

où d est la dimensionnalité du système, T_0 la température de Mott qui représente l'énergie nécessaire pour une charge d'effectuer un saut : $T_0 = \frac{\beta}{kN(E_F)a^d}$, a est le paramètre de maille et β une constante.

Une mesure de résistivité sur un monocristal dopé à $x \sim 0.28$ montre une forte anisotropie des propriétés de transport comme indiqué par le ratio $\rho_c/\rho_{ab} \sim 170$ à 300 K et qui augmente à basse température pour atteindre 400 à 2 K. À titre de comparaison, dans le système quasi-2D $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ les mesures des propriétés de transport réalisées par X. F. Wang et al. indiquent des valeurs de ρ_c/ρ_{ab} quasiment indépendantes de la température mais fortement dépendantes du dopage x . En effet pour $x = 0$ le ratio ρ_c/ρ_{ab} est ~ 150 , ratio qui décroît progressivement lorsque x augmente avec pour $x = 0.6$ un ratio égale à 20 [74, 73]. D'autres systèmes comme $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ présentent une anisotropie des propriétés électriques plus importante et surtout qui dépend de la température avec $\rho_c/\rho_{ab} = 220$ à 290 K et 850 à 2 K [42]. Ceci met en évidence un caractère bidimensionnel des propriétés de transport électriques de $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$, du moins à proximité de la transition métal-isolant.

Il est intéressant de constater le peu de mesures de résistance électrique sur les monocristaux de $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$ dans la littérature, manque en parti lié à la difficulté d'effectuer de bons contacts électriques sur ces échantillons. Cette difficulté a été constatée par G. J. Snyder et al. [67] lors d'une mesure de résistance sur un monocristal de BaCoS_2 en accord avec notre mesure en figure 1.12.

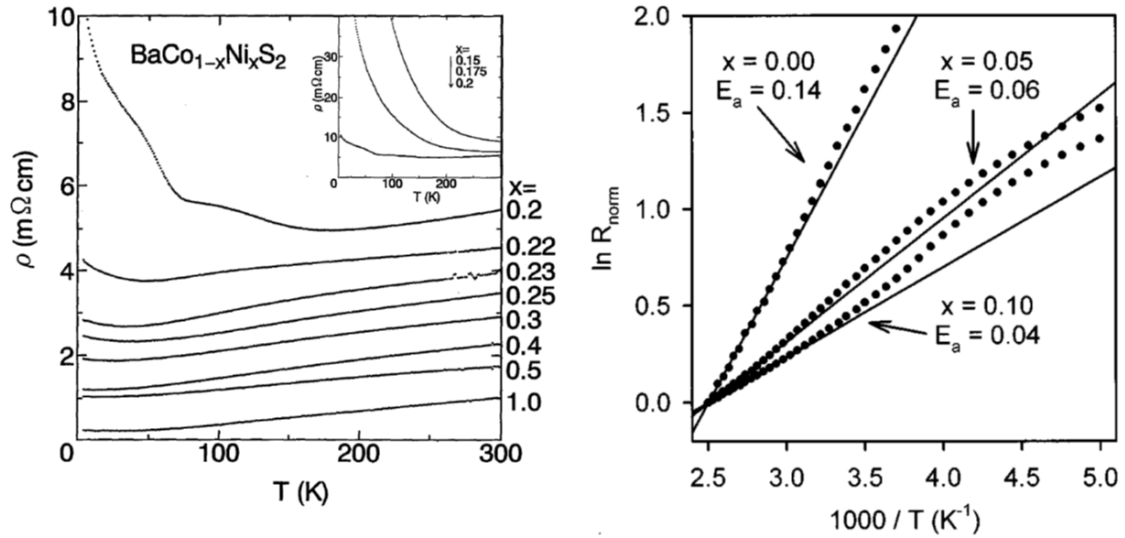


FIGURE 1.13 – À gauche, mesures de la résistivité effectuées sur des échantillons polycristallins de $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$ pour plusieurs valeurs de x [70]. À droite, logarithme de la résistance normalisée $R_{norm} = R(T)/R(400 \text{ K})$ en fonction de l'inverse de la température pour plusieurs valeurs de x [47].

Des mesures d'effet Hall (R_H) à champ magnétique constant ($B = 1.5 \text{ T}$) dans la phase métallique montrent un comportement anormal avec une forte dépendance du coefficient R_H en fonction de la température [69]. D'après ces résultats la densité de porteurs serait de l'ordre de 10^{-3} à $10^{-2} \text{ cm}^3/\text{C}$. Cependant des mesures plus précises sont nécessaires pour effectuer une analyse plus quantitative et distinguer la présence éventuelle de plusieurs type de porteurs.

En conclusion de cette sous-partie, la présence d'une transition métal-isolant a été clairement mise en évidence dans le système $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$ pour $x_{cr} \sim 0.22$. Le(s) mécanisme(s) responsables du transport sont peu discutés, en particulier dans la partie métallique. Les propriétés électroniques intrinsèques associées au système $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$ ont été extraites qu'en partie en raison d'un manque de mesures sur monocristaux et de mesures de magnetotransport.

1.2.3 Propriétés magnétiques

Plusieurs mesures de susceptibilité magnétique (χ) sur poudre de BaCoS_2 ont été réalisées jusqu'à des températures atteignant 800 K [46, 67, 21] ainsi qu'une mesure sur monocristal [44]. Une transition d'un état antiferromagnétique (AF) vers un état paramagnétique (P) à une température de Néel (T_N) d'environ égale à 300 K a été mise en évidence. De plus, le comportement de χ à haute température suit la loi de Curie-Weiss avec une température paramagnétique de Curie $\theta = -1343$ K [44] :

$$\chi_m = \frac{C}{T - \theta}$$

Les mesures de susceptibilité magnétique sur monocristaux avec le champ orienté selon le plan- ab et hors plan ont été réalisées à des températures comprises entre 2 et 350 K. Ces mesures mettent en évidence une forte anisotropie entre ces deux directions qui indiquerait une orientation des spins préférentiellement dans les plans- ab , (cf. figure 1.14) [44].

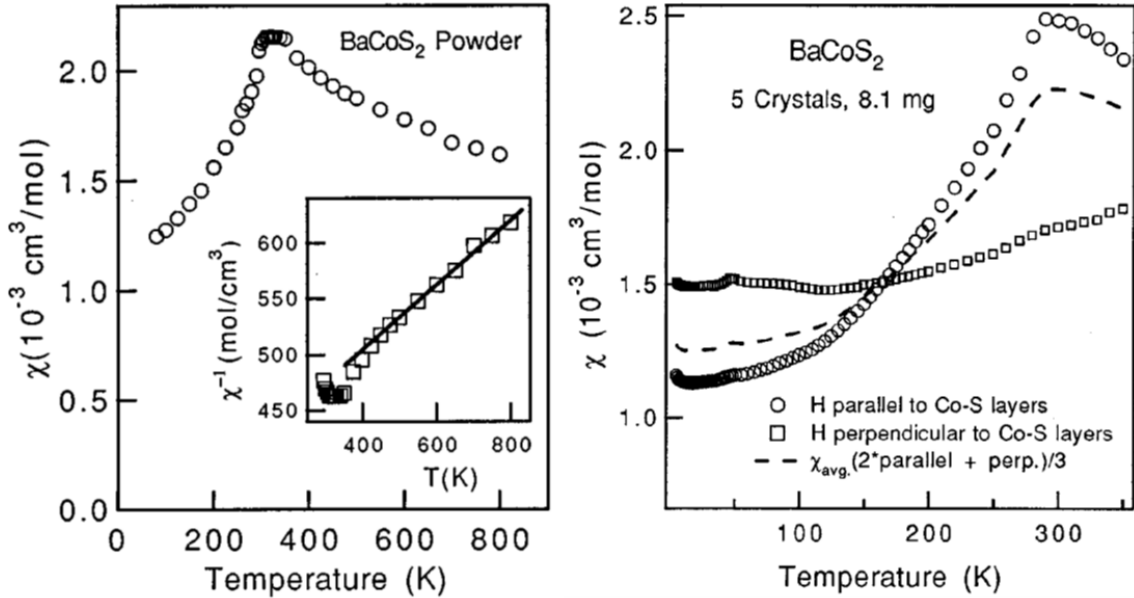


FIGURE 1.14 – Susceptibilité magnétique de BaCoS_2 sur poudre, à gauche et sur monocristaux, à droite mesurées par D. Mandrus et al. [44].

Dans un premier temps, l'analyse des résultats de la susceptibilité a laissé penser que le cation Co^{2+} dans BaCoS_2 portait un spin 1/2 et qu'il pouvait être un analogue de La_2CuO_4 [46, 67, 21, 47]. Par la suite, une nouvelle analyse de χ , obtenu par une mesure sur poudre de BaCoS_2 à haute température, a permis de remonter à un moment effectif, p

$= 5.26 \mu_B$, en assumant un facteur de Landé $= 2$. Cette valeur de moment effectif est plus proche de la valeur attendu pour un cation Co^{2+} de spin $3/2$ ($4.3 - 5.2 \mu_B$) [44]. Ce résultat a été confirmé par l'affinement de la structure magnétique obtenue par des expériences de diffractions de neutrons et qui montre un ordre antiferromagnétique de spin $3/2$ dans les plans Co-S, en accord avec les mesures de susceptibilité sur monocristaux, représenté par la figure 1.15 [44, 35].

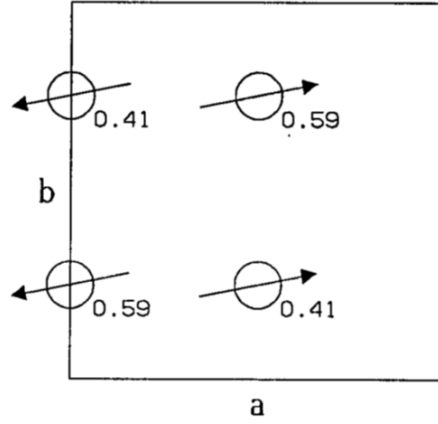


FIGURE 1.15 – Schéma de la structure magnétique affinée de BaCoS_2 obtenue à 20 K et proposée par D. Mandrus et al. [44]. "a" et "b" représentent les paramètres de maille de la structure orthorhombique de BaCoS_2 . Les cercles représentent les atomes de cobalt et la valeur à côté sont les coordonnées fractionnaires dans la directions z. A 20 K l'affinement des paramètres de la structure sont : $a = 6.4363(6) \text{ \AA}$, $b = 6.3902(6) \text{ \AA}$, $c = 8.8986(8) \text{ \AA}$, $z(\text{Ba}) = 0.1981(5)$, $z(\text{Co}) = 0.5919(9)$ et $z(\text{S1}) = 0.8472(7)$.

Des mesures de susceptibilité sur des poudres de $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$ pour des valeurs de $x \leq 0.25$ sont illustrées en figure 1.16 [47]. La dépendance de T_N en fonction de la concentration x de nickel est discutée par L. S. Martinson et al. [47]. Notamment, la décroissance rapide de T_N en fonction de x pourrait être expliquée par la nature quasi-bidimensionnelle du système. Au dessus de 25% de nickel dans la structure, le système perd son ordre magnétique à longue portée et devient paramagnétique. La dépendance de la susceptibilité en fonction de la température est qualitativement similaire pour toutes les valeurs de $x \geq 0.25$ avec une décroissance rapide de χ entre 300 et 100 K. Ce comportement peut être expliqué dans un système paramagnétique de Pauli par une densité d'états qui décroît brutalement et qui présente un minimum proche de E_F comme suggéré par les calculs de bandes [27].

Grâce aux mesures de transport et de susceptibilité réalisées sur $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$ dans la gamme de $x [0; 1]$, un diagramme de phase du système a été établi par J. Takeda et al. et présente beaucoup de similitudes avec le diagramme de phase du système $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ de A. Damascelli et al., voir en figure 1.23 à la page 36 [69, 10]. Une discussion détaillée est effectuée dans la partie 1.2.4.

En conclusion de cette sous-partie, la présence d'une transition antiferromagnétique vers paramagnétique a clairement été mise en évidence avec une $T_N \sim 300 \text{ K}$ dans BaCoS_2 . L'évolution de T_N en fonction de x a été étudiée sur des poudres ce qui a permis d'établir le premier diagramme de phase du système $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$. La structure magnétique de BaCoS_2 n'est qu'en partie résolue car le couplage d'un plan à l'autre n'est pas discuté.

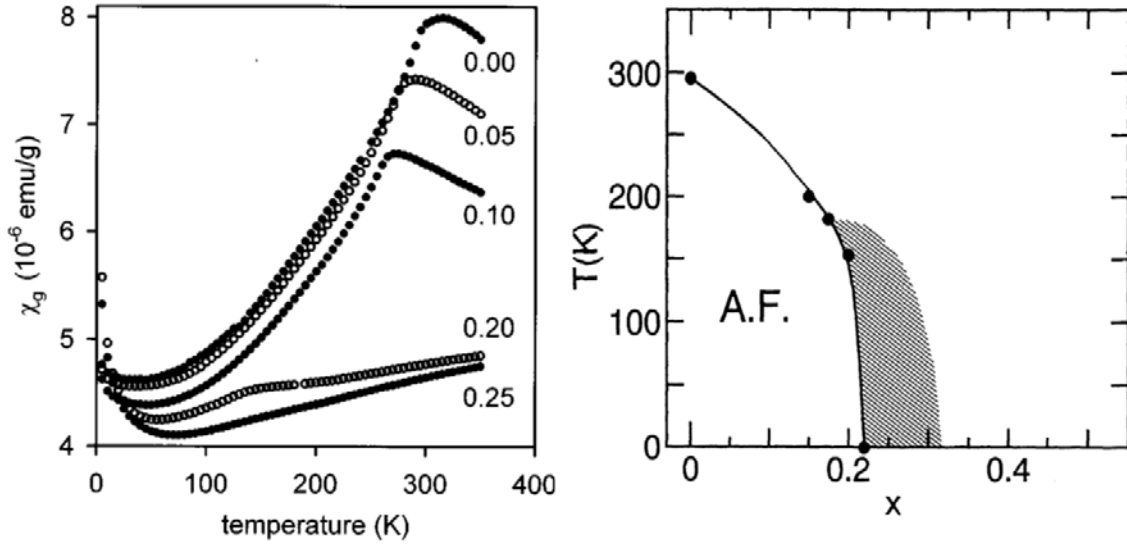


FIGURE 1.16 – Susceptibilité magnétique de $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$ sur poudre pour plusieurs valeurs de x , à gauche et diagramme de phase du système $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$ établi par J. Takeda et al. avec une zone grisée qui correspond à une phase métallique avec un état magnétique corrélé correspondant à des fluctuations magnétiques de basse énergie, à droite.

Le comportement de la susceptibilité dans la partie métallique présenté ci-dessus a besoin d'être étudié via des mesures sur monocristaux.

1.2.4 Études de la structure électronique de $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$

Comme le décrit la structure cristallographique, le métal de transition (Co, Ni) est à l'intérieure d'une pyramide à base carrée de soufres. Le champ cristallin d'une pyramide à base carrée est illustré par la figure 1.17, avec une levée de dégénérescence des orbitales e_g et t_{2g} .

Hors, dans $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$ la position du métal est légèrement décalé du plan base carrées de soufres et varie avec x , ce qui modifie le champ cristallin du système comparée à celui présenté figure 1.17. La complexité réside à connaître son champ cristallin et son évolution en fonction de x dans $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$. Une étude de la structure électronique du composé BaCrS_2 tente d'expliquer l'effet de la position des atomes sur la modification du champ cristallin pyramidale à base carrée [17]. Pour cela, des simulations pour connaître la population des orbitales du système ont été réalisées en prenant en compte une distorsion de l'angle θ formé par S(plan) - métal - S(apical) égale à 110° , au lieu de 90° dans le cas pyramidale à base carrée. Cette distorsion est quasiment identique à celle dans $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$: $\theta \sim 109 - 110^\circ$. Il apparaît que l'orbital $d_{x^2-y^2}$, pointant entre les soufres, devient l'orbital d la plus faible en énergie. La configuration électronique de BaCrS_2 prédit par les calculs est : $(d_{x^2-y^2}) (d_{z^2}) (d_{xz}/d_{yz}) (d_{x^2-y^2})$.

Dans le composé $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$ le cobalt et le nickel sont dans un état d'oxydation $2+$ et des états électroniques $3d^7$ et $3d^8$ respectivement. Un premier modèle approximatif des configurations électroniques de BaCoS_2 et BaNiS_2 peut être obtenue à partir de la modification du champ cristallin pyramidale à base carrée et des études des propriétés de transport et magnétique décrits précédemment, (voir figure 1.18). Bien que la hiérarchie des niveaux électroniques et que leurs occupations soient incertaines à cause de la position z du métal, ce modèle ionique ne permet pas de reproduire l'état isolant de BaCoS_2 ni de

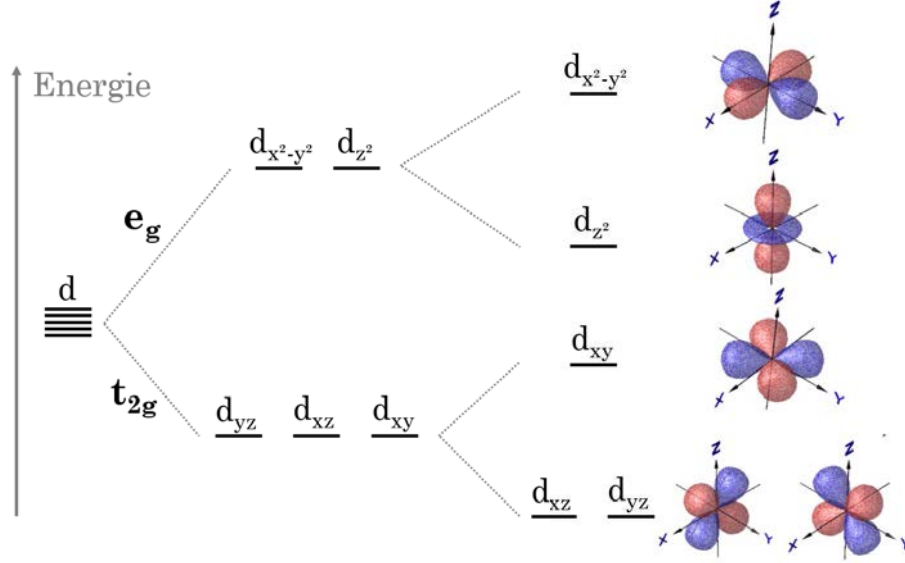


FIGURE 1.17 – Levée de dégénérescence des orbitales atomiques d en fonction du champ cristallin : de droite à gauche, symétrie sphérique, octaédrique puis pyramidale à base carrée.

prendre en compte le recouvrement des orbitales d du métal et l'hybridation de celles-ci avec les orbitales $3p$ du soufre.

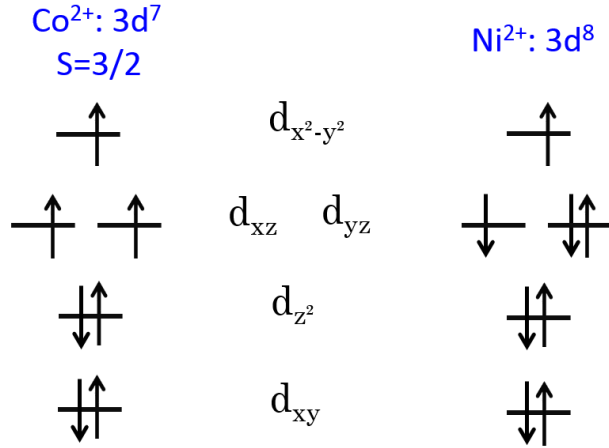


FIGURE 1.18 – Configurations électroniques de BaCoS_2 et de BaNiS_2 obtenues en considérant le champ cristallin proposé par O. Fuentes et al.[17].

Des calculs de structure de bandes de BaCoS_2 et de BaNiS_2 ont été effectués par I. Hase et al., basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) par une méthode "full potential linearized augmented planewave" (FLAPW) dans l'approximation de la densité locale (LDA) [27]. Les résultats montrent plusieurs bandes qui croisent le niveau de Fermi avec une densité d'états (DOS) non nulle à E_F . Ces données laissent aussi supposer un caractère métallique pour BaCoS_2 et pour BaNiS_2 . Dans BaCoS_2 ces données sont en contradictions avec les mesures physiques présentées dans la sous-section précédente, laissant supposée que de fortes corrélations Coulombiennes sont présentes dans ce système. Des calculs, LDA + U , où U permet d'introduire artificiellement les corrélations électroniques via un potentiel de répulsion local, de Hubbard, ont été effectués sur le composé

BaCoS_2 . Ces résultats reproduisent une structure électronique avec un état isolant avec un $U = 5$ eV et une valeurs de l'interaction d'échange $J = 0.94$ eV [79]. Ces résultats indiquent clairement que BaCoS_2 fait partie de la classe des isolants de Mott.

D'autres calculs de la structure de bandes de BaNiS_2 en accord avec ceux de I. Hase et al., ont été réalisés avec la méthode "linear augmented plane wave" (LAPW) dans l'approximation de la densité local (LDA) par L. F. Mattheiss [49]. Les résultats montrent une bande de trous remplie à $h \sim 0.041$ trou/maille et deux bandes d'électrons remplit à $e_1 = 0.036$ et $e_2 = 0.005$ électron/maille. Cela suggère que BaNiS_2 est un semi-métal compensé, résultat en accord avec les mesures de transport.

L'analyse de la projection des bandes révèle que ces trois bandes ont des caractères mélangés $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} et d_{xz}/d_{yz} et qu'elles sont fortement hybridées avec les orbitales $3p$ du soufre, (voir figure 1.19).

De plus, ces trois bandes sont à l'origine de poches 2D et 3D dans la surface de Fermi représentée en figure 1.20. On peut observer des poches de trous de caractère 3D, dont l'une de la forme d'une "carambole", centrée en Γ et l'autre plus petite de la forme d'un "grain de riz", à mi-distance dans la direction ΓM . On peut observer de plus des poches d'électrons, dont deux de géométrie 2D, centrées en X et une dernière très petite de géométrie 3D, centrée en Z.

L'analyse de la projection des bandes ainsi que la géométrie des poches indiquent un caractère électronique plutôt tri-dimensionnelle et une nature fortement covalente du système $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$. Ces résultats sont en accord avec des mesures de photoémission des états de coeur et de la bande de valence [40, 39]. La DOS calculée présente un minimum proche du niveau de Fermi avec $N(E_F) \simeq 2.46$ états/eV.maille, résultats pouvant expliquer le comportement linéaire de la susceptibilité.

Une comparaison entre des calculs dans l'approximation de champs moyen dans le cas d'un modèle de Hubbard multi-bandes avec des résultats de spectroscopie électronique a été réalisé par S. R. Krishnakumar et al. [39]. Ils estiment que la transition métal-isolant est pilotée par une diminution de la probabilité de saut t_{pd} lorsque [Ni] diminue pendant que l'énergie de répulsion Coulombienne entre deux électrons $3d$ du Ni (U_{dd}) et l'énergie de transfert de charge (Δ) restent quasiment inchangés. Les valeurs $U_{dd} \sim 2.8$ eV et $\Delta \sim 0.8$ eV trouvées théoriquement permettent de rendre compte du caractère isolant de BaCoS_2 et du caractère métallique de BaNiS_2 . Ces valeurs sont en accord avec les paramètres expérimentaux déterminés par spectroscopie électronique.

D'un autre côté, des spectres de photoémission résolue en angle (ARPES) réalisées de part et d'autre de la transition électronique ($x = 0.18$ et $x = 0.28$) permettent d'affirmer que la dispersion des bandes de Hubbard inférieure (LHB) dans la phase isolante ressemble à la dispersion des bandes responsable du caractère métallique de BaNiS_2 [62]. Des coupes de la surface de Fermi expérimentale du composé métallique sont visibles en figure 1.21.

En désaccord avec l'hypothèse de S. R. Krishnakumar et al. qui suggère un mécanisme de la TMI piloté par la probabilité de saut t_{pd} , les spectres ARPES semblent indiquer que les corrélations électroniques (U) jouent un rôle essentiel dans la structure électronique et dans son évolution [62]. Des mesures de chaleurs spécifique en fonction du dopage x viennent corroborer l'importance des effets des corrélations électroniques, voir figure 1.22 [69]. Ces résultats montrent notamment un pic du coefficient électronique de la chaleur spécifique, coefficient proportionnel à la masse effective, au niveau de la transition métal-isolant, x_{cr} indiquant que de plus importantes corrélations sont présentes dans cette zone. Cependant, à cause des effets des corrélations électronique importante dans la zone de la TMI, les bandes en ARPES observées sont élargies ce qui a permis une analyse que partiel

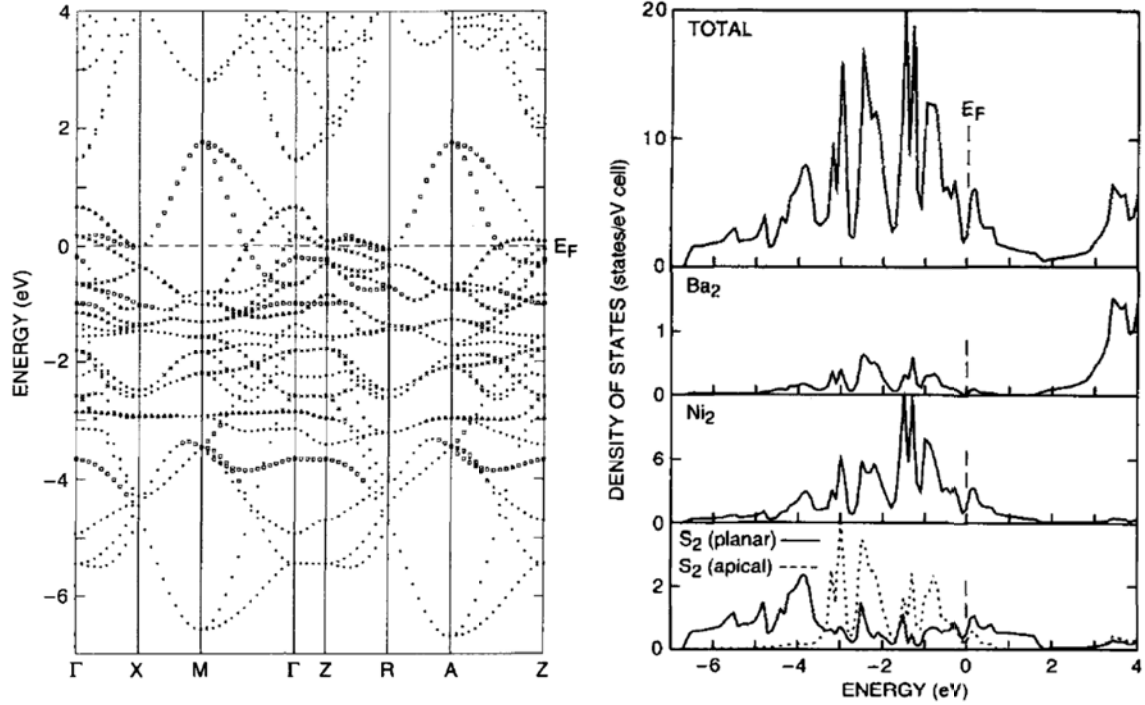


FIGURE 1.19 – Calcul de bandes de BaNiS_2 effectué avec la méthode FLAPW dans l'approximation LDA [49]. À gauche la dispersion des bandes suivant les axes de symétrie principaux de la zone de Brillouin tétragonale. Les différents symboles représentent les bandes qui contiennent au moins 30% du caractère orbitalaire suivant : $d_{x^2-y^2}$ (carrés), d_{z^2} (triangles), d_{xz}/d_{yz} (croix). À droite la densité d'états calculée.

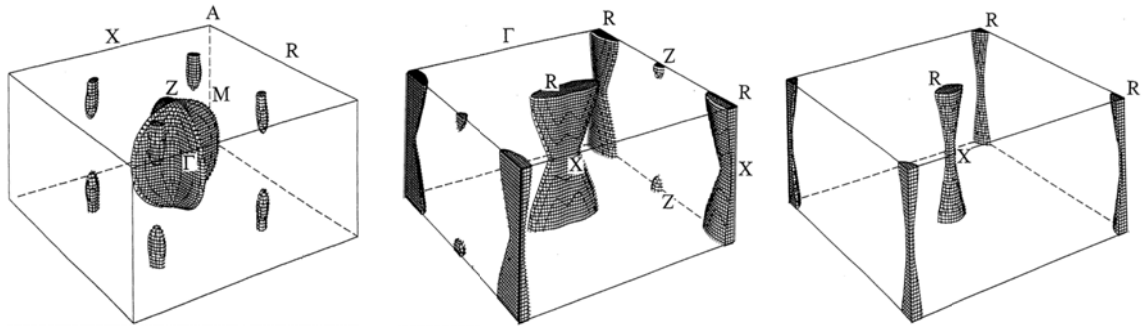


FIGURE 1.20 – Vue en perspective des surfaces de Fermi de BaNiS_2 dans la zone de Brillouin calculées par [27]. De gauche à droite, les surfaces de Fermi des bandes h , e_1 et e_2 respectivement.

de la structure électronique dans cette région. Il ne semble pas y avoir d'ordre AF local dans la phase métallique ($x \sim 0.28$) car la structure de bandes expérimentale ne présente pas de repliement de bande (appelé aussi shadow band) ni de vecteur de nesting.

Des mesures de diffusion inélastique de neutrons dans $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$, effectuées par le groupe de M. Sato et al., révèlent des énergies d'excitations magnétiques faible autour la transition à x_{cr} [32, 60]. Ce groupe met en avant un mécanisme de la transition de Mott piloté par la variation du paramètre n de remplissage des bandes causée par le dopage chimique.

En conclusion de cette sous-partie, les effets des corrélations jouent un rôle important dans la structure multi-bandes de ce système. Un manque d'études expérimentales et de

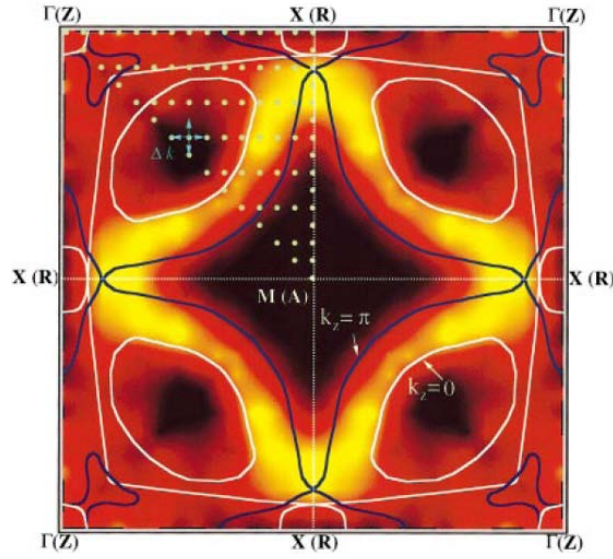


FIGURE 1.21 – Surfaces de Fermi expérimentales de $\text{BaCo}_{0.72}\text{Ni}_{0.28}\text{S}_2$ [62]. Spectre intégré à ± 2 meV autour de E_F . Les coupes des surfaces de Fermi théoriques à $k_z = 0$ et à $k_z = \pi$ sont ajoutées pour la comparaison.

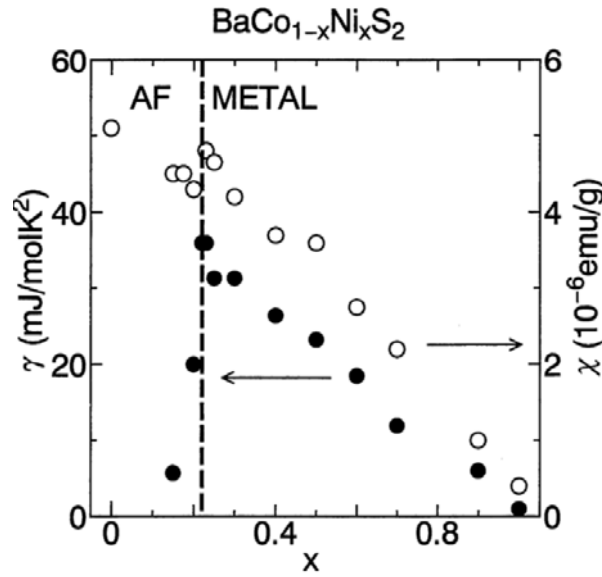


FIGURE 1.22 – Coefficient de la chaleur spécifique électronique $\gamma(x)$ et susceptibilité magnétique $\chi(x)$ [69]

calculs de la structure de bandes incluant l'effet des corrélations est constaté. L'évolution des niveaux d'énergies ainsi que le(s) mécanisme(s) de la TMI ne sont pas encore clairement explicités aujourd'hui. Des mesures ARPES sur les composés extrêmes de la série sont nécessaires pour clarifier les structures électroniques de part et d'autre de la transition. Couplé ces résultats à des calculs de bandes, qui tiennent compte des effets des corrélations électroniques, permettrait d'avoir une représentation précise de la structure électronique du système et de son évolution.

1.2.5 Analogie avec des systèmes supraconducteurs HT_c

Toujours aussi difficilement explicable, la supraconductivité à haute température critique (HT_c) est un phénomène qui nécessite la présence de fortes corrélations électroniques. Parmi les nombreuses explications sur le sujet, T. H. Geballe propose plusieurs critères nécessaires à l'observation d'un composé supraconducteur avec une haute température critique [19] :

- Le système doit avoir une structure cristallographique composée de plusieurs éléments chimiques répartis sur au moins deux sites cristallographiques différents dans la maille. Un des sites ne doit pas être impliqué dans la conduction pour être utilisé comme site de dopage afin d'introduire des charges itinérantes.
- La composition doit se trouver proche de la TMI de Mott.
- La partie isolant de Mott doit avoir un spin 1/2 et être antiferromagnétiquement ordonnée.
- La bande de conduction doit être formée par une liaison anti-liante forte, hybridée avec les orbitales du ligand au niveau de Fermi et ne doit pas être due à une liaison métal-métal.
- Le système doit avoir une structure cristallographique quasi-2D en couches et/ou en clusters.

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

Impossible de ne pas citer l'incontournable exemple de l'oxyde de cuivre, $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ qui a été comparé à maintes reprises avec $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$. Tous les critères proposés ci-dessus, pour obtenir un état supraconducteur, sont respectés dans $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. En effet, il présente une structure cristallographique quasi-2D qui peut être vu comme une alternance de deux couches LaO et d'un plan carré CuO_2 électroniquement actif, (figure 1.23). Les plans de conduction sont formés par des liaisons directes $\text{Cu} - \text{O} - \text{Cu}$, où les orbitales $3d$ du cuivre sont fortement hybridées avec les orbitales $3p$ de l'oxygène. La structure de bandes indique une seule bande active fortement corrélée $d_{x^2-y^2}$ au niveau de Fermi. Lorsque l'on remplace des atomes de lanthane depuis le composé La_2CuO_4 , isolant de Mott antiferromagnétique de spin 1/2, par du strontium une transition vers un état métallique paramagnétique apparaît pour un taux $x \sim 0.05$, voir diagramme de phase ???. Pour des valeurs de x légèrement supérieures à 0.05, un état supraconducteur apparaît à basse température avec une T_c maximum $\sim 35 - 40$ K et si l'on continue de remplacer La par Sr l'état supraconducteur finit par disparaître pour $x \sim 0.26$.

Les similitudes de ce système avec $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$ sont nombreuses : au niveau de la structure cristallographique, du diagramme de phase ressemblant (mis à part le dôme supraconducteur), deux systèmes fortement corrélés électroniquement, des orbitales du métal fortement hybridées avec celles du ligand ou encore de la forte anisotropie visible dans les mesures de transport électronique et dans les mesures magnétiques, du moins proche de la TMI pour $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$.

Cependant plusieurs différences importantes entre ces deux systèmes sont aussi à noter, différences qui ne satisfont pas l'ensemble des critères de T. H. Geballe :

- La présence d'un spin 3/2 dans $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$ alors que dans l'oxyde supraconducteur le spin est de 1/2.
- Les échanges orbitaux $d-p-d$ sont de 180° pour $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ et forment un angle de 90° dans le cas de $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$.

- Des calculs de la structure de bandes prédisent trois bandes actives de caractères mélangés $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} et d_{xz}/d_{yz} pour le $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$ et une seule bande $d_{x^2-y^2}$ pour $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$.
- Ce caractère multi-bandes de $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$, aussi vu en ARPES est à l'origine de poches 2D et 3D dans la surface de Fermi, indiquant un caractère électronique moins bi-dimensionnel que celui présent dans l'oxyde de cuivre.
- Dans $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$ le dopage est réalisé dans le plan actif (Co,Ni)S. Toute les tentatives pour doper le système via la substitution sur le site du Ba se sont révélées infructueuses.

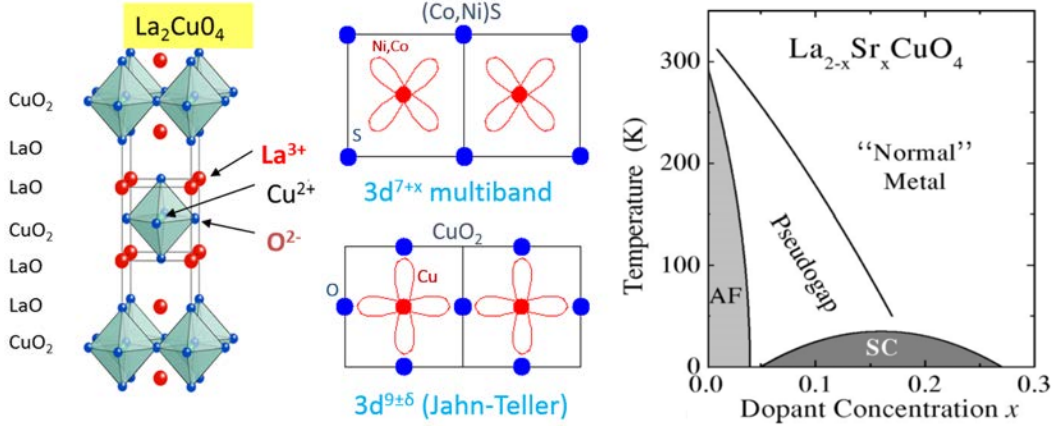


FIGURE 1.23 – Structure cristallographique à gauche et position des orbitales $d_{x^2-y^2}$ dans les plans actifs de $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$ et $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. Diagramme de phase proposé par A. Damascelli et al. pour le système $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, à droite.[69, 10]

$\text{CeFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$

La récente découverte de la supraconductivité HT_c dans les "pnictures" de fer par l'équipe de H. Hosono [31] fait apparaître de nouvelles voies possibles pour obtenir la supraconductivité HT_c . En effet, les pnictures sont des systèmes multi-bandes qui présentent des corrélations électroniques et magnétiques plus faibles que dans les oxydes de cuivre. À titre d'exemple des pnictures de fer, nous présenterons le composé $\text{CeFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ qui présente une T_c maximum d'environ 43 K. La structure cristallographique quasi-bidimensionnelle de ce système peut aussi être vue comme une alternance de couches $\text{Ce}(\text{O},\text{F})$ et de couches FeAs électroniquement actives (figure 1.24). Son diagramme de phase ressemble fortement aux deux précédemment décrits avec une transition d'un état isolant AF vers un état métallique paramagnétique à $x \sim 0.06$ suivi pour des dopage en F plus important par un dôme supraconducteur (figure 1.24). Dans ce cas précis comme dans le cas de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, la supraconductivité est induite par un dopage de la couche non-active, ici via le site du ligand.

Bien que les diagrammes de phase des systèmes $\text{CeFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ et $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ soient ressemblant, les propriétés physiques mises en jeu sont différents [71, 6, 76, 43] :

- Les degrés de liberté structuraux et magnétiques sont fortement couplés : transition structurale (P4/nmm vers Cmma) suivi d'une transition AF
- L'ordre antiferromagnétique à longue distance de spin = 2 est dû à des ondes de densité de spin (SDW)

- Le système passe d'un comportement semi-métallique vers un état supraconducteur
- Des corrélations électroniques modérées, plus faible que dans les cuprates
- Un caractère multi-bandes, présence de toutes les orbitales d près de E_F
- Un fort recouvrement des orbitales d du fer avec les orbitales p de l'arsenic
- La topologies de la surface de Fermi est de nature 3D
- Le gap supraconducteur dans les pnictures est de symétrie s alors que dans les cuprates il est potentiellement de symétrie d

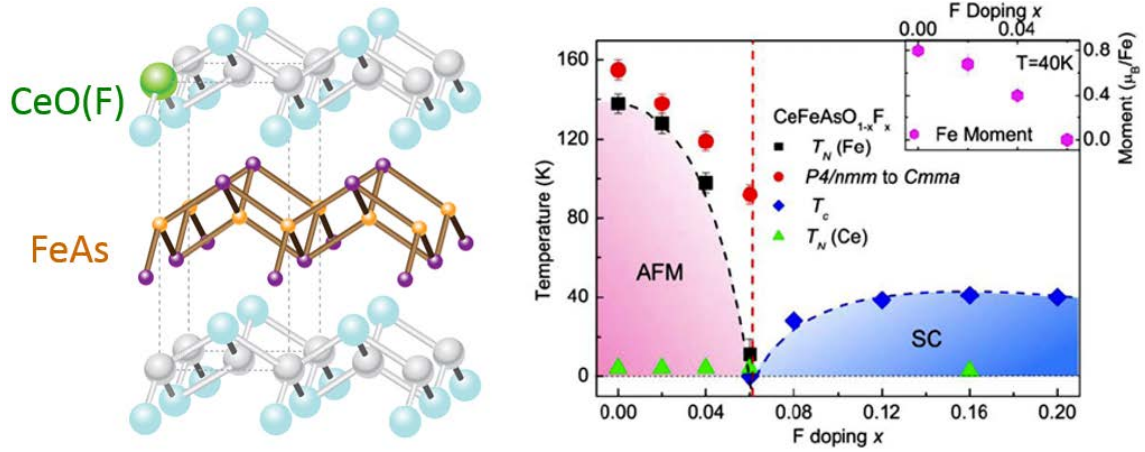


FIGURE 1.24 – Structure cristallographique (à gauche) et diagramme de phase de $\text{CeFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ (à droite) [80].

Plusieurs de ces différences sont au contraire des similitudes dans $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$: Le comportement semi-métallique, les corrélations plus modérées, la géométrie 3D de la surface de Fermi et surtout le caractère multi-bandes de la structure électronique. Ces similitudes encourage à de nouvelles études sur le composé $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$ afin de mieux comprendre les propriétés physiques du système.

1.3 Études autour du système $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$

1.3.1 Effets de la pression dans BaCoS_2

L'application d'une pression externe sur le système $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$ influence fortement les paramètres de maille de la structure ainsi que les propriétés de transport et les propriétés magnétiques [32, 77, 61]. L'effet de la pression sur le système BaCoS_2 a fait l'objet de plusieurs études. C'est une autre technique qui permet de piloter la transition métal-isolant en contractant les paramètres de maille et donc potentiellement augmenter le recouvrement entre les orbitales du système sans modifier le nombre de porteurs de charge. La dépendance de la résistivité en fonction de la température et de la pression fait apparaître une transition isolant-métal pour une pression $p_c = 13.7$ kbar, voir la figure 1.25 [77].

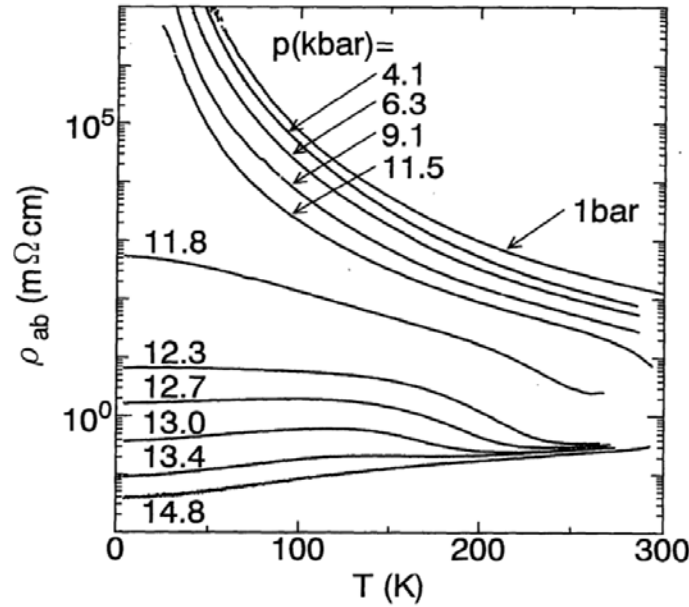


FIGURE 1.25 – Dépendance de la résistivité en fonction de la température pour un monocristal de BaCoS_2 . Les mesures ont été effectuées dans le plan ab sous plusieurs valeurs de pression hydrostatique [77].

Une analyse par DRX de la structure du composé BaCoS_2 en fonction de la pression à température ambiante montre que les distances atomiques de la pyramide CoS_5 , en particulier la distance Co-S1 , varient brutalement autour de $P_c \sim 11$ kbar, région de la transition métal-isolant, voir en figure 1.26 [32]. Ce résultat indique qu'une redistribution des électrons des orbitales actives ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} et d_{xz}/d_{yz}) se produit avec l'augmentation de pression jusqu'à la pression critique de la TMI. Les orbitales d_{z^2} et d_{xz}/d_{yz} se remplissent d'avantage en électrons au détriment de l'orbitale $d_{x^2-y^2}$. Une étude du comportement magnétique dynamique de BaCoS_2 sous pression hydrostatique par des expériences de diffusion inélastique de neutrons indique une forte augmentation de l'énergie d'excitation magnétique (fluctuation du spin) (Γ_0) lorsque la pression augmente. Contrairement à l'effet de la substitution chimique du Co par du Ni où Γ_0 reste faible autour de TMI [32, 60]. Aux vus des résultats précédemment décrit, M. Sato et al. supposent que le mécanisme de la TMI en fonction de la pression hydrostatique serait due à l'augmentation de l'énergie t du transfert des électrons (terme de saut). Dans le cas du dopage chimique ils supposent que c'est le paramètre n , de remplissage des bandes, à l'origine de la TMI.

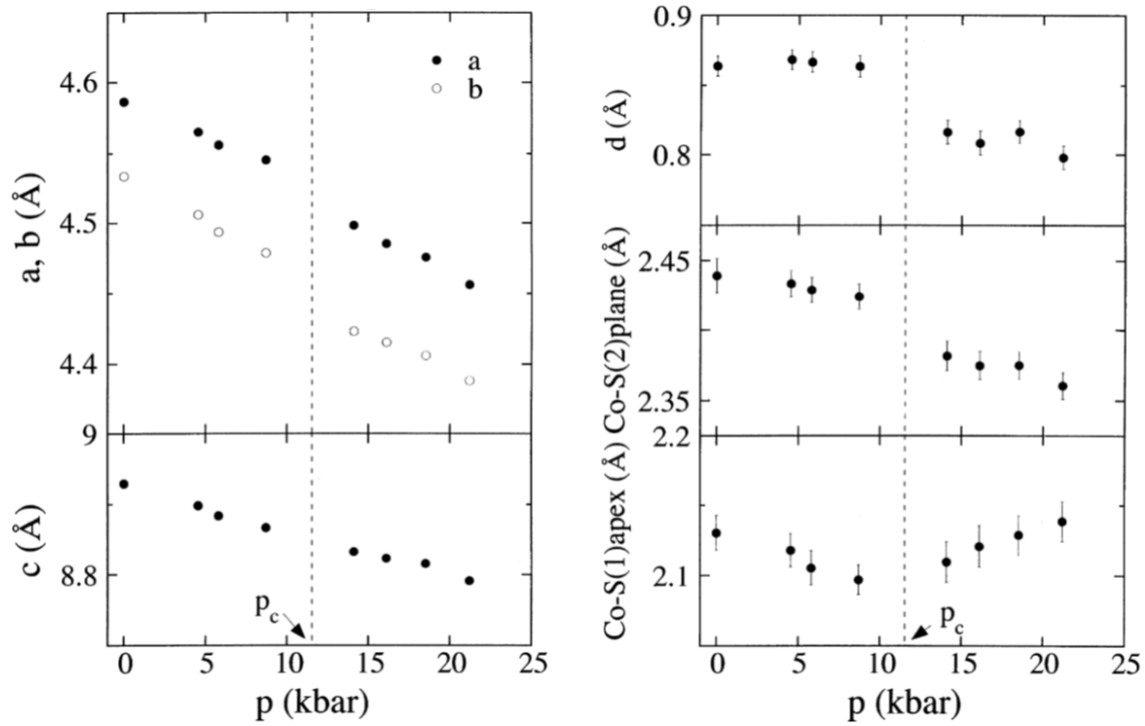


FIGURE 1.26 – Variation des paramètres de maille, à gauche et des distances cristallographiques dans la pyramide CoS_5 , à droite en fonction de la pression. La distance d représente la distance entre le cobalt et la base carrée de la pyramide de soufre [32].

Une étude de la résistivité de $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$ en fonction de la pression et réalisée à plusieurs valeurs de dopage x par Y. Yasui et al. a permis de construire un diagramme de phase Température-pression-dopage x de $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$ [77].

En conclusion de cette sous-partie, les expériences de diffusion inélastique de neutrons suggèrent le terme de saut t comme paramètre qui pilote la TMI visible dans BaCoS_2 sous l'effet de la pression hydrostatique à la différence de la TMI présente par pression chimique dans $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$ qui serait pilotée par le paramètre n de remplissage des bandes.

1.3.2 Effets des lacunes de soufre dans $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_{2-\delta}$

Quelques lignes de discussion sont nécessaires pour souligner l'importance des lacunes de soufre. Ces lacunes font l'effet d'un dopage de type trou dans le système $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$, modifiant ses propriétés structurales et physiques.

Au niveau cristallographique, le composé lacunaire $\text{BaCoS}_{2-\delta}$ étudié par M. C. Gelabert et al. présente une superstructure dépendant de δ [21]. Les auteurs indiquent qu'une phase polycristalline homogène BaCoS_2 non lacunaire en soufre est difficile à obtenir, mais possible en ajoutant un excès de soufre lors de la synthèse et en appliquant un cycle thermique précis. Cette étude met aussi en évidence que dans la phase polycristalline la distorsion de la phase tétragonale, visible par la séparation des pics de Bragg (111), diminue lorsque l'on se rapproche de la stoechiométrie. Une autre étude montre une distorsion orthorhombique, de la phase tétragonale, stable lorsqu'il n'y a pas de lacune de soufre, apparaît en dessous de 250 K dans $\text{BaCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{S}_{1.8}$ [51].

Des calculs de structure de bandes de BaNiS_2 montrent que les lacunes de soufre perturbent fortement les bandes au niveau de Fermi [49]. En exemple dans $\text{BaNiS}_{1.75}$, la DOS est fortement modifiée en comparaison à la DOS du composé stoechiométrique, $N(E_F)$ diminuant de $\sim 80\%$ si les lacunes se situent sur le site du soufre apical et augmentant de $\sim 80\%$ si les lacunes se situent sur le site planaire du soufre.

En effet, des modifications importantes des propriétés de transport et des propriétés magnétiques du composé $\text{BaCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{S}_{2-y}$ ont été observées en fonction de y [46]. Une transition du premier ordre de la phase AFI vers la phase PM est reportée pour des taux de soufre $y \geq 0.05$, (figure 1.27). Une diminution de la résistivité qui s'accroît sous l'effet des lacunes, allant jusqu'à plus de trois ordres de grandeur pour un taux $y = 0.2$, se produit sur une fenêtre de température extrêmement petite. Des mesures infra-rouge lointain sur le composé $\text{BaCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{S}_{1.9}$ indique un état métallique anormal avec un ratio densité de porteurs sur la masse effective très faible ($n m_e/m^* \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) [33]. Dans la phase polycristalline BaCoS_2 , M. C. Gelabert et al. [21] observent une diminution de T_N lorsque l'on s'éloigne de la stoechiométrie.

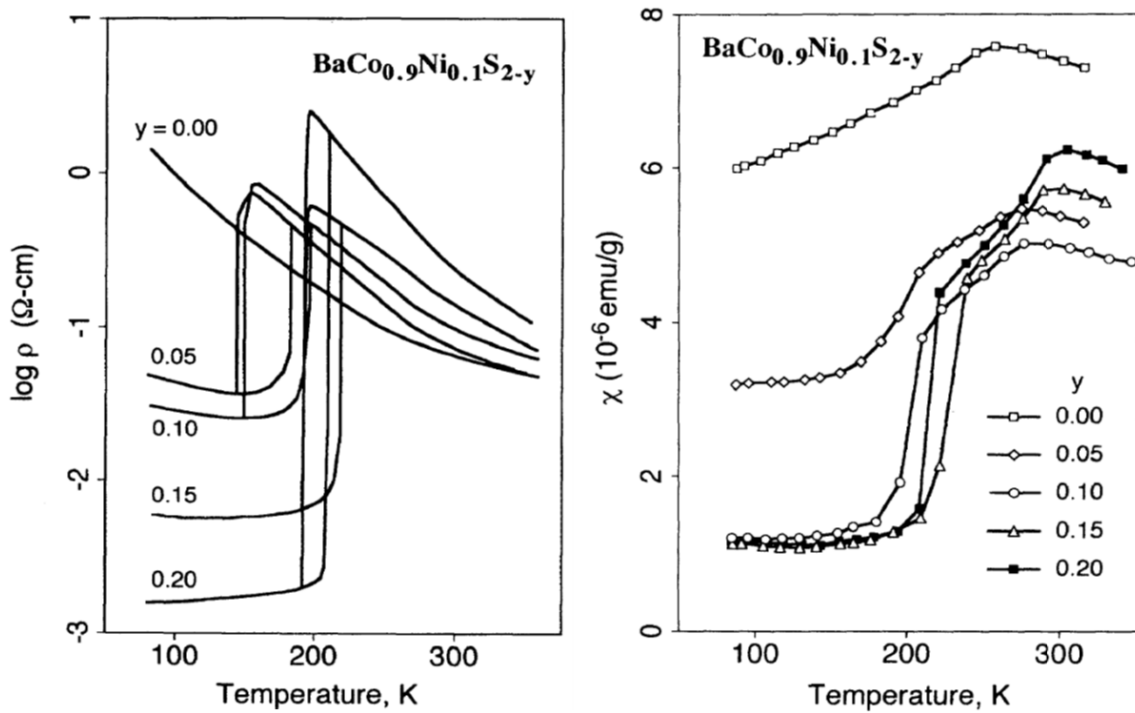


FIGURE 1.27 – Mesures de la résistivité (à gauche) et de la susceptibilité magnétique (à droite) de $\text{BaCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{S}_{2-y}$ pour différentes valeurs de y allant de 0 à 0.2 [46].

En conclusion de cette sous-partie, une attention particulière doit être apportée aux lacunes de soufre présents dans $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$ avant de comparer les propriétés structurales et physiques de différentes compositions de ce système. Des cycles thermiques adaptés devront être mis en place pour synthétiser des compositions $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$ stoechiométrique en soufre.

1.3.3 Effets du dopage autre que le Co/Ni

Dans la littérature quelques essais de dopage dans le système BaMS_2 ($M = \text{Co}$ ou Ni), ont été effectués sur le site métallique (M) ou sur le site du Baryum. Aucun de ces dopages n'a cependant permis d'obtenir un état supraconducteur.

Des dopages sur le site métallique ont été réalisés en remplaçant le nickel par du cuivre ou par du fer [22, 26] ou en remplaçant le cobalt par du cuivre [81] [29] [63]. Les mesures effectuées sur ces compositions indiquent la présence de faibles variations des propriétés structurales ainsi que la présence de modifications des propriétés physiques, comme un comportement semi-conducteur de la résistivité dans $\text{BaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{CoS}_2$ avec $x \sim 0.2$ ou la perte de l'ordre AF dans $\text{BaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{S}_2$.

Afin d'éviter l'ajout de désordre dans le plan actif, des substitutions sur le site du baryum en le remplaçant par du Bi^{3+} ont été réalisés sur BaCoS_2 et sur BaNiS_2 [30, 26]. Des mesures de la résistivité et de la susceptibilité magnétique dans $\text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_x\text{CoS}_2$ indiquent un changement continu d'un état isolant vers un état métallique lorsque x augmentant jusqu'à 0.7. Le caractère métallique de BaNiS_2 diminue en fonction du taux x de bismuth et un état semi-conducteur est visible à $x \sim 0.1$.

Un dernier dopage depuis le site du Ba^{2+} par du K^+ dans BaCoS_2 indique une transition isolant-métal du 1^{er} ordre, dans le composé $\text{K}_x\text{Ba}_{1-x}\text{CoS}_2$ avec $x \sim 0.07$ [20]. La susceptibilité magnétique présente plusieurs transitions, l'une d'elle à une température de 270 K la transition d'un état antiferromagnétique vers un état paramagnétique, puis une autre transition à plus basse température associée à une transition structurale depuis la phase tétragonale jusqu'à triclinique.

1.4 Conclusions

Le système $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$ présente une transition d'un état isolant antiferromagnétique vers un état métallique paramagnétique pour une valeur de $x_{cr} \simeq 0.2$. Les études structurales, réalisées sur poudre, confirment que les paramètres de maille évoluent continuellement en fonction de x et donc que cette TMI n'est pas induite par des changements structuraux. Des calculs de structure de bandes réalisés sur les composés extrêmes de la série $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$ ainsi que des mesures d'ARPES réalisées de part et d'autre de la transition. Ces études indiquent que plusieurs bandes sont actives au niveau de Fermi et où d'importantes corrélations électroniques sont présentes, corrélations à l'origine de l'état isolant lorsque $x \lesssim 0.2$.

Le rôle de la transition de Mott dans un système multi-bandes est d'une grande complexité et le choix du système d'étude est primordial. $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$ semble être un bon candidat pour étudier les effets des corrélations dans un tel système.

Cependant, le mécanisme responsable de la TMI dans $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$ reste controversé dans la littérature. En effet, des mesures ARPES, I. Hase et al. estiment que le paramètre de corrélation, U , pilote la TMI alors que des mesures de spectroscopie électronique effectuées par S. R. Krishnakumar et al semblent privilégier le terme de saut, t_{pd} , comme paramètre pilotant la TMI. Par des expériences de diffusion inélastique de neutrons, M. Sato et al. supposent que le paramètre n , de remplissage des bandes, qui serait le paramètre responsable de la TMI. L'étude de la structure de bandes réalisée par des mesures ARPES, de part et d'autre de la TMI, n'a pas permis de déterminer précisément les structures électroniques près du niveau de Fermi ainsi que le caractère orbitalaires des bandes.

D'autres points semblent controversés et suggèrent des réponses :

- (i) Est-ce que la distorsion structurale observée en DRX pour $x \lesssim 0.1$ est due à l'effet des lacunes de soufre ?
- (ii) La dimension caractéristique des propriétés électroniques est-elle plutôt 2D, comme suggérée par l'anisotropie des mesures de transport, ou 3D comme indiquée par la structure de bandes ?
- (iii) BaCoS_2 est-il un isolant à transfert de charge ?
- (iv) Comment évolues la structure de bande en particulier la hiérarchie et l'occupation des bandes en fonction du dopage ?
- (v) Y a t'il des fluctuations magnétiques autour de la TMI ?
- (vi) A quoi est dû le comportement linéaire de la susceptibilité magnétique pour $x > 0.25$?
- (vii) Quelles sont les mécanismes de transport, notamment dans la phase métallique ?

Afin de clarifier l'ensemble des points énoncés ci-dessus, il semble important, avant de vouloir expliquer le(s) mécanisme(s) de la TMI de connaître les propriétés des phases précurseurs BaCoS_2 et BaNiS_2 , puis seulement dans un second temps leurs évolutions en fonction de x .

Dans cette thèse, nous nous consacrerons principalement à l'étude des propriétés électroniques et de transport de la phase métallique BaNiS_2 . (1) Une étude de photoémission résolue en angle (ARPES) permettra de dévoiler la structure de bandes expérimentale. Ces résultats expérimentaux ont été couplés à des calculs de structure de bandes dans l'approximation DFT où un terme de répulsion locale d'Hubbard U a été ajouté pour prendre en compte les effets des corrélations. Cette comparaison nous renseignera sur l'occupation des orbitales. (2) Des mesures de magnéto-transport sur monocristaux permettront de mieux caractériser les propriétés électroniques en particulier les densités de porteurs et de mesurer leurs mobilités associées. (3) L'étude des oscillations quantiques, si le libre parcours moyen des électrons est suffisamment important, nous renseignera sur les aires et la géométrie des surfaces de Fermi. L'accès direct aux masses effectives par les techniques (1) et (3) permettra de nous renseigner sur l'intensité des corrélations électroniques. *Conditio sine qua non* pour effectuer ces études est l'obtention de monocristaux de haute qualité.

"L'éducation nous fait ce que nous sommes"

Helvetius 1784

Chapitre 2

Méthodes expérimentales

Ce chapitre détaille les aspects expérimentaux de ce travail de thèse. Les techniques de caractérisation structurale des échantillons, allant de pair avec les techniques de synthèse, sont détaillées dans la première partie de ce chapitre. La seconde partie est consacrée à la description des techniques de mesure physique et des instruments associés.

2.1 Synthèse et caractérisations structurales

Comme décrit dans le chapitre précédent, les lacunes de soufre jouent un rôle important au niveau de la structure cristallographique et des propriétés électroniques de $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$ [49, 21]. Afin de nous concentrer sur la transition métal-isolant (TMI) provoquée par la substitution sur le site métallique, nous nous sommes restreint à la partie non lacunaire en soufre. Pour étudier quantitativement les propriétés intrinsèques de notre système et ainsi en extraire les paramètres physiques associés, il est nécessaire que nos mesures soient réalisées sur des monocristaux de haute qualité. Cela permet de limiter au maximum les effets des impuretés, des lacunes, des défauts et/ou du désordre. De plus ces monocristaux doivent être physiquement mesurables et donc avoir des tailles suffisamment importantes : quelques dizaines à plusieurs centaines de μm suivant les mesures envisagées. L'enjeu majeur de ma première année de thèse a été de trouver une voie de synthèse reproductible permettant la croissance de monocristaux de $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$ prenant en compte toutes ces contraintes.

2.1.1 Technique de croissance cristalline

Toutes les synthèses de la famille $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$ ont été réalisées par réaction chimique par voie solide en tube scellé (tube de SiO_2 aussi appelé par abus de langage tube de quartz) sous vide secondaire ($P \sim 10^{-5}$ mbar). Les synthèses ont été réalisées à partir de précurseurs sous forme de poudre : sulfure de baryum (99.9%, sigma Aldrich), nickel métallique (99.99%, sigma Aldrich), cobalt métallique (99.9%, sigma Aldrich) et soufre (99.98%, sigma Aldrich). Ces précurseurs sont pesés en quantité stoechiométrique avec une précision de ± 0.01 mg puis ils sont mélangés et broyés dans un mortier en agate pendant 10 - 15 minutes afin d'obtenir un mélange homogène. La poudre obtenue est ensuite pressée sous la forme d'une pastille circulaire (diamètre = 13 mm) à l'aide d'une presse uni-axiale ($P \sim 6 \text{ t.cm}^{-2}$). La pastille est placée dans le tube de quartz qui sera scellé sous vide secondaire (voir l'illustration en figure 2.1). L'ampoule est ensuite placée dans un four à moufle programmable et soumise à un cycle thermique adapté qui dépend de la composition. Pour obtenir des monocristaux, les synthèses ont été réalisées en deux

étapes, comme illustré dans la figure 3.7.

- L'étape 1 : L'obtention d'une poudre homogène de phase $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$ voulue avec un refroidissement rapide depuis le palier haute température.
- L'étape 2 : Après un broyage de la poudre précédemment synthétisée puis de son empastillage, un cycle thermique similaire au 1^{er} est utilisé, la différence consistant à appliquer un refroidissement lent pour favoriser la croissance cristalline.
- Entre les deux étapes, une analyse par diffraction des rayons X permet de contrôler l'homogénéité de la phase $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$ et d'identifier les éventuelles impuretés.

A chaque étape, entre 10 et 20 % molaires de soufre supplémentaire sont ajoutés au mélange afin d'éviter les compositions lacunaires en soufre [21]. Dans les deux étapes, le 1^{er} palier de 5 heures à 300 °C permet au soufre liquide de réagir avec le mélange (principalement avec le nickel) et de limiter la formation de phases gazeuse trop importantes. Les phases synthétisées étant métastables, une trempe rapide de l'ampoule (depuis les hautes températures) dans de l'eau à température ambiante est nécessaire pour éviter la présence de phases parasites. Pour plus d'informations sur les cycles thermiques utilisés, se reporter au chapitre 3 qui traite en détails la synthèse et la croissance de monocristaux de $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$.

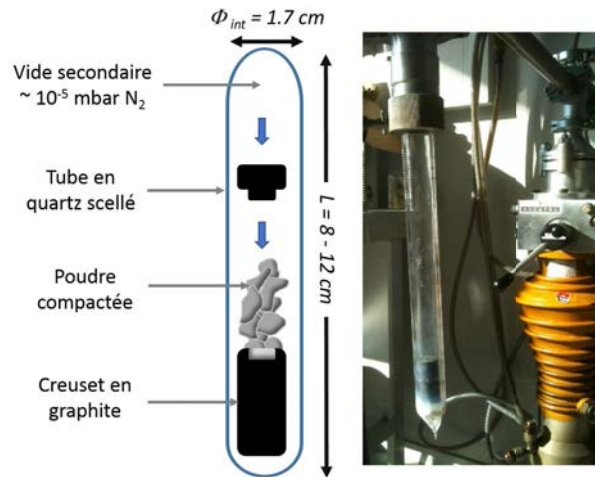


FIGURE 2.1 – Illustration d'une ampoule de quartz scellée sous vide (à gauche). Photo du système de pompe utilisé lors du scellage des tubes de quartz (à droite).

Dans un premier temps, les synthèses ont été réalisées en déposant les pastilles directement dans l'ampoule de quartz. La présence de sulfate de baryum (BaSO_4) révélée en diffraction de rayons X (DRX) (cf. figure 2.3), nous a amené à introduire la pastille (préalablement cassée en plusieurs morceaux) dans un creuset en graphite pour empêcher toute réaction des précurseurs avec l'ampoule ou avec l'oxygène résiduel encore présent dans le tube. Suite à cette modification le sulfate de baryum a disparu des poudres synthétisées.

Après le 2nd cycle thermique, le mélange, sous la forme d'un lingot (photo en figure 2.4), est facilement extrait du creuset en graphite. De nombreux monocristaux sont mécaniquement extraits du lingot puis sont nettoyés préférentiellement avec de l'éthanol même si ils ne réagissent pas avec l'acétone. Les monocristaux de $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$ se dégradent

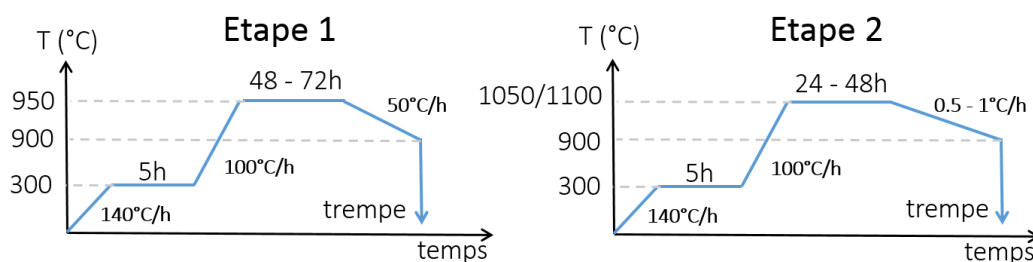


FIGURE 2.2 – Cycles thermiques utilisés pour la synthèse (exemple de BaCoS_2). L'étape 1 pour obtenir des polycristaux puis l'étape 2 pour obtenir des monocristaux.

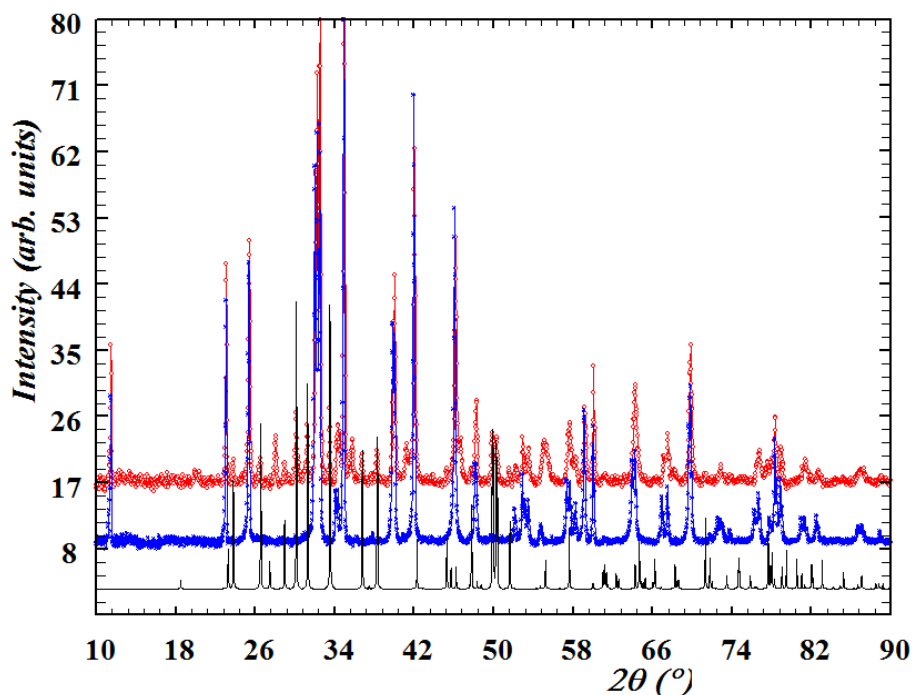


FIGURE 2.3 – Diffractogrammes de poudre normalisés pour le composé BaCoS_2 après la 1^{ère} étape de synthèse sans utilisation de creuset en graphite (échantillon BCS1, ronds rouges), et avec utilisation d'un creuset (échantillon BCS2, étoiles bleues). En noir, diffractogramme théorique de BaSO_4 . Longueur d'onde, $\lambda_{\text{Co}} \text{ K}\alpha_1 = 1.789 \text{ \AA}$.

au contact de l'eau mais ne se détériorent pas dans l'atmosphère ambiante et sont donc simplement conservés dans un dessiccateur sous vide primaire.

2.1.2 Études structurales

Techniques d'analyse par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode physico-chimique qui permet de remonter à la structure cristallographique de l'échantillon mesuré. C'est une technique extrêmement utilisée lors des synthèses pour identifier les phases présentes.

Une analyse sur poudre a été réalisée à température ambiante de manière systématique à la fin de l'étape 1. Le contenu de la synthèse ($\sim 1 \text{ g}$) est broyé finement pendant $\sim 10 - 15$ minutes pour une dispersion homogène des grains puis la poudre est placée sur un support adapté. Les diffractomètres utilisés sont des appareils commerciaux Xpert Philips

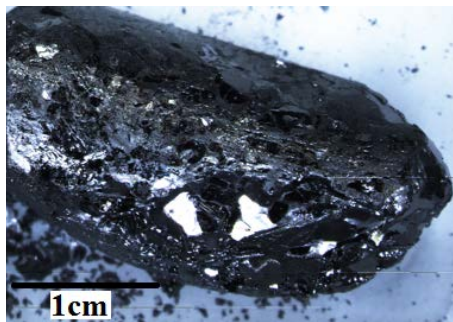


FIGURE 2.4 – Photo d'un lingot de BaCoS_2 obtenu après le second cycle thermique.

en géométrie Bragg-Brentano $\theta - \theta$ équipés avec une source $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) et $\text{Co K}\alpha$ ($\lambda = 1.79 \text{ \AA}$). Le temps d'une mesure varie principalement suivant la qualité cristalline, la quantité de poudre et la plage angulaire balayée. Typiquement, pour les échantillons de $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$ étudiés dans le cadre de cette thèse avec $\sim 1 \text{ g}$ de poudre et pour un balayage angulaire compris entre 5 et $80 - 100^\circ$ une mesure de 1 à 4 heures suffit pour obtenir un diffractogramme de bonne qualité. Cette technique de mesure permet d'identifier rapidement les phases en présence et de connaître leur structure cristallographique et les paramètres de maille associés. Pour cela il suffit d'effectuer une analyse comparative de la position et de l'intensité des pics du diffractogramme obtenu avec des diffractogrammes de référence connus et répertoriés dans les bases de données. Pour cette étude, les bases de données « Inorganic Crystal Structure Database » (ICSD) et le logiciel highscoreplus de PANalytical ont été utilisées. Les logiciels en libre accès, powdercell et fullprof, ont été utilisés pour effectuer une étude comparative du résultat expérimental avec les diffractogrammes calculés à partir de la structure cristallographique, comme illustré dans la figure 2.3 et au besoin pour remonter jusqu'aux paramètres de maille des phases présentes. L'analyse des diffractogrammes de poudre a été une étape nécessaire pour connaître l'avancement de la réaction de synthèse et déterminer si le cycle thermique choisi était adapté avant d'entamer la croissance cristalline.

Des monocristaux représentatifs des différents batchs (détail des batchs en chapitre 3) ont systématiquement été caractérisés par DRX sur monocristal pour déterminer la qualité cristalline, les paramètres de maille et vérifier l'absence de lacune de soufre. Les analyses de DRX sur monocristal ont été réalisées sur un diffractomètre 4 cercles Oxford Xcalibur-S équipé d'un détecteur saphir CCD avec une source de radiation $\text{Mo-K}\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, monochromateur graphite) à température ambiante. Le dépouillement des données a été effectué par Benoit Baptiste, ingénieur de recherches au sein du laboratoire. La détermination des paramètres de maille, du groupe d'espace, de la mise à l'échelle et de la correction analytique d'absorption [9] a été réalisée en utilisant le logiciel CrysAlisPro [2]. La structure a été résolue grâce au programme Olex2 [12] en utilisant une méthode directe via SHELXS [66]. L'affinement structural a ensuite été réalisé avec SHELXL par la méthode de minimisation des moindres carrés puis par les méthodes de différence de Fourier. Toutes les positions atomiques ont été affinées en tenant compte des déplacements anisotropes et des occupations de chaque site.

Microscopie électronique à balayage

Le Microscope Électronique à Balayage (MEB) produit des images tridimensionnelles de la surface des échantillons avec une résolution pouvant atteindre quelques nm pour une

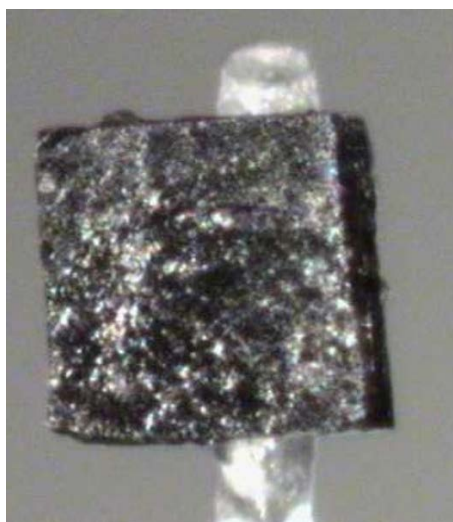


FIGURE 2.5 – Photo d'un échantillon de BaNiS_2 de taille $459 * 457 * 137 \mu\text{m}^3$, collé sur une tige de verre avant la prise de données sur diffractomètre.

très grande profondeur de champ. C'est à la fois une technique de contrôle de routine et une méthode puissante d'investigation. Associée à la microanalyse par Énergie Dispersive de rayons X (EDX), l'analyse MEB-EDX permet une microanalyse locale ou globale des matériaux non organiques les plus divers. Cette technique permet aussi de réaliser une analyse quantitative aussi bien sur échantillons massifs de quelques centimètres carrés que sur des fragments, particules ou résidus de quelques dixièmes de millimètres. Cette technique est particulièrement adaptée pour déterminer la composition chimique de nos cristaux (Analyse MEB-EDX) par différence chimique et pour connaître l'homogénéité des échantillons par une cartographie X des différents constituants. Cependant, l'analyse EDX a tendance à sous évaluer la teneur en éléments légers tel que le soufre mais distingue très facilement des éléments chimiques proches dans la classification périodiques des éléments comme le nickel et le cobalt. Le MEB-FEG Ultra55 de la marque Zeiss du laboratoire a été utilisé pour réaliser les mesures, présentées dans le chapitre 3. Après avoir été nettoyés, les cristaux ont été posés à plat sur un scotch de cuivre. Les mesures ont été réalisées à une pression de 10^{-7} torr avec une énergie de travail de 15 ou 20 keV. Une grille de cuivre est utilisée avant les mesures des échantillons pour calibrer l'appareil. Pour une analyse quantitative, c'est-à-dire remonter aux rapports des concentrations des éléments chimiques de l'échantillon, le logiciel utilise des tables de calibration obtenues à partir d'échantillons étalons.

2.2 Système de mesures, études des propriétés physiques

Comme expliqué dans l'introduction, la majeure partie de la thèse se concentre sur l'étude du composé métallique BaNiS_2 , c'est pourquoi les mesures physiques sont plus orientées pour ce composé. Toutes les mesures ont été effectuées sur des échantillons monocristallins de haute qualité. Cela a permis une analyse précise des propriétés électroniques et de transport intrinsèques du système ainsi que l'extraction des paramètres physiques associés.

2.2.1 Le transport électrique

Les études des propriétés de transport électrique ont en grande partie été effectuées au sein du laboratoire à l'aide d'un "Physical Property Measurement System" (PPMS) de la société Quantum Design. Toutes les mesures ont été réalisées en courant alternatif (AC) à basse fréquence (typiquement 17 - 57 Hz) avec des courants maximum de 5 mA, limitant ainsi les effets thermoélectriques et les effets Joule. Ce PPMS permet de mesurer jusqu'à deux échantillons simultanément en mode AC, avec des températures comprises entre 1.8 K et 400 K et des champs magnétiques allant jusqu'à 9 tesla. Dans la pratique, la résolution de cet appareil est de l'ordre de $2.5 \mu\Omega$ pour un courant de 5 mA. Les résistances maximales mesurables sont de l'ordre 10 M Ω avec une précision de 1%.

BaNiS_2 étant un semi-métal compensé, sa résistance électrique est de l'ordre du m Ω . Pour s'affranchir des résistances parasites des contacts et le long des fils de mesures, la technique de mesure standard à quatre points a été utilisée. Il existe plusieurs méthodes pour effectuer une mesure quatre points. Le choix de celle-ci se fait en fonction de la géométrie du cristal et de la quantité à mesurer (résistance transverse, longitudinale, magnétorésistance, résistance de Hall, ...). La figure 2.7 détaille ces différentes techniques avec une photo de la configuration, les conditions requises suivant la méthode ainsi que la loi qui permet d'extraire la valeur de la résistivité.

Les dimensions des monocristaux mesurés sont comprises entre $400 \times 400 \mu\text{m}^2$ et $\sim 1 \times 1 \text{ mm}^2$ pour les surfaces et entre 30 et $400 \mu\text{m}$ pour l'épaisseur. La partie la plus délicate des mesures réside dans la réalisation des contacts électriques. En effet, plusieurs tentatives avec des méthodes différentes ont été nécessaires avant de trouver une technique qui permettait d'obtenir des contacts électriques de résistance de l'ordre de l'ohm. Notamment, trois méthodes ont été testées pendant la thèse (voir photos en figure 2.6) :

- L'utilisation d'un appareil de type "wire bonding" (avec des fils d'aluminium ou d'or) n'a que très rarement réussi en raison de la faible adhérence du fil à la surface du monocristal et/ou de la fragilité des monocristaux relativement à la pression nécessaire à l'implantation du fil. De plus, cette technique ne permet pas de positionner le contact à une position optimale (voir figure 2.7).
- La méthode manuelle sous un microscope pour la réalisation des contacts électriques entre l'échantillon et des fils d'or de $25 \mu\text{m}$ de diamètre en utilisant la pâte d'argent 6838 de marque DUPONT [14]. Pour minimiser la résistance des contacts, un à deux traitements thermiques du cristal contacté dans un four sous vide secondaire ont été nécessaires. Un traitement thermique avec une température comprise entre 200 et 300 °C durant 24 h a permis d'obtenir des contacts ohmiques et mécaniquement solides tout en limitant la diffusion de l'argent dans le cristal.

- Quelques tests à l'aide d'un métalliseur ont aussi été effectués par vaporisation d'une fine couche d'or sur un cristal pour former des "plots de contact" pouvant ensuite recevoir les fils d'or par la technique précédemment décrite. Cette méthode, plus difficile à mettre en oeuvre, n'a pas permis de diminuer la résistance des contacts ou de s'affranchir du cycle thermique. Les résultats sont très similaires à ceux obtenus avec la technique précédente.

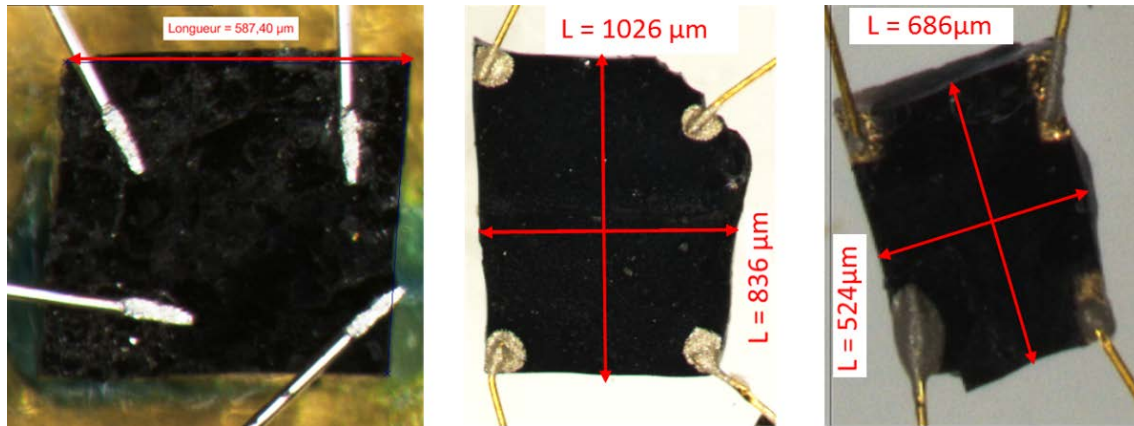


FIGURE 2.6 – Photo de monocristaux contactés par les trois méthodes décrites ci-dessus : "wire bonding", contacts réalisés manuellement ou au métalliseur, de gauche à droite, respectivement.

Une fois les contacts réalisés, la plaque de verre est placée sur le porte-échantillon (puck AC) avec un peu de graisse à vide pour améliorer les échanges thermiques. Le circuit est fermé en contactant l'extrémité des contacts (sur la plaque de verre) au puck AC avec la pâte d'argent 4929 de marque DUPONT [14] et des fils d'or de $50\text{ }\mu\text{m}$.

Résistivité électrique

L'étude de la dépendance de la résistivité en fonction de la température permet de définir les mécanismes responsables du transport. De plus, la valeur de la résistance résiduelle extrapolée à température nulle nous renseigne sur la qualité cristalline de l'échantillon mesuré. Ce paramètre a été utilisé pour nous guider lors des synthèses. Dans le cadre de cette thèse, les mesures de résistivité ont été effectuées par quatre méthodes différentes, la forme du monocristal et la direction de mesure de la résistivité déterminant la méthode à utiliser (voir figure 2.7) :

- Pour les mesures dans le plan- ab , des échantillons de faible épaisseur seront contactés dans la configuration "van der Pauw" (VDP) [72, 58] ou "barre" car l'extraction de la valeur de la résistivité est simple.
- Pour les mesures hors plan (suivant l'axe- c), des échantillons d'une épaisseur importante seront contactés dans l'une des configurations suivante : en configuration "Montgomery" ou les résistivités ρ_{ab} et de ρ_c sont couplées, rendant leur extraction complexe [54]. En configuration "c-axis" qui a été privilégiée par rapport à celle de "Montgomery" en raison de la simplicité de l'extraction de ρ_c [42, 74] avec cependant des contacts plus difficile à réaliser.

Un paramètre important est l'épaisseur de l'échantillon qui, peu importe la technique, doit obligatoirement être constante.

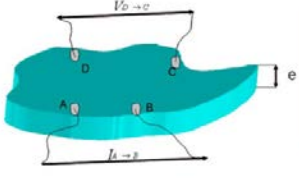
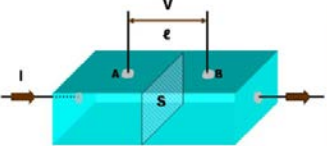
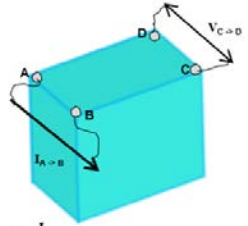
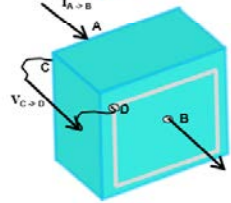
Configurations	Méthode de calcul de ρ
" van der Pauw " 	$\rho_{ab} = \frac{\pi e}{\ln 2} * \frac{(R_{AB,CD} + R_{BC,DA})}{2} * f\left(\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}}\right)$
" barre " 	$\rho_{ab} = \frac{V_{AB}}{I} * \frac{S}{l}$
" Montgomery " 	$\rho_c = f(R_{AB,CD}; R_{BC,DA})$
" C-axis " 	$\rho_c = \frac{V_{CD}}{I_{AB}} * e$

FIGURE 2.7 – Schéma des différentes configurations utilisées pour mesurer la résistivité des monocristaux $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$.

Magnéto-transport : Effet Hall et Magnétorésistance

Dans un régime semi-classique, l'effet Hall est l'apparition d'une tension (V_H) (dite de Hall) dans un matériaux semi-conducteur (ou conducteur) transversalement à un courant électrique (I) et perpendiculairement à un champ magnétique (B) lui-même perpendiculaire au courant I . L'amplitude de cette tension est donnée par la relation suivante :

$$R_{xy} = \frac{V_H}{I} = \frac{B}{qn_H \cdot d} \quad (2.1)$$

où R_{xy} est la résistance de Hall, n_H est la densité volumique de charges et q la charge en Coulomb (+/- la charge élémentaire e) et d l'épaisseur du monocristal.

Dans le cas où I , B et V_H forment un trièdre direct, le signe de la tension de Hall est donc donnée par la polarité des porteurs de charge. La mesure de R_{xy} couplée à la mesure de la résistance longitudinale R_{xx} , permet de remonter à la mobilité de Hall définie par :

$$\mu_H = \frac{1}{en_H R_{xx}} \quad (2.2)$$

R_{xx} est la variation de résistance mesurée dans la direction longitudinale en fonction du champ magnétique appliqué perpendiculairement, elle permet de remonter jusqu'à la valeur de la magnéto-résistance (équation 1.3 et 1.4). Alors que la magnéto-résistance est une fonction paire du champ magnétique B , la résistance de Hall est une fonction impaire de B . Deux méthodes ont été utilisées suivant la forme du monocristal, (voir figure 2.8) pour mesurer la magnéto-résistance et la résistance de Hall :

- La configuration "barre" : La résistance mesurée (R) peut être décomposée en deux parties : la partie paire, R_{xx} et la partie impaire, R_{yx} :

$$R_{xx} = \frac{R(B) + R(-B)}{2} \quad (2.3)$$

et donc :

$$MR = \frac{R_{xx}(B) - R_{xx}(0)}{R_{xx}(0)} \quad (2.4)$$

où MR est la magnéto-résistance et $R_{xx}(0)$ est la résistance longitudinale à champ nul.

$$R_{yx} = \frac{R(B) - R(-B)}{2} \quad (2.5)$$

et donc :

$$R_H = \frac{R_{xy}}{B} * d \quad (2.6)$$

où R_H est le coefficient de Hall, $R_{xy} = -R_{yx}$ et d l'épaisseur du monocristal.

Les équations (2.3) - (2.4) et (2.5) - (2.6), détaillent le calcul pour remonter aux valeurs de MR et de R_H . Dans le cas le plus favorable d'une mesure de magnéto-transport, l'échantillon est suffisamment long pour fixer six contacts : deux pour le courant, deux pour la mesure de la résistance transverse et deux pour la mesure de la résistance longitudinale (cf. figure 2.8). Cependant la position des contacts n'étant jamais parfaite, une résistance résiduelle vient contribuer à la mesure. Il est donc nécessaire de prendre la partie paire de la mesure de la tension longitudinale et la partie impaire de la tension mesurée transversalement pour s'affranchir de erreur.

- La configuration "van der Pauw" (VDP) : La mesure de la magnéto-résistance est identique à la mesure de résistivité en configuration VDP classique présentée précédemment. La mesure de l'effet Hall est réalisée par des mesures croisées : Le courant électrique est injecté en $1 \rightarrow 3$ et la tension est mesurée en $2 \rightarrow 4$ puis inversement. Enfin, la tension de Hall V_H est donnée par :

$$V_H = \frac{\Sigma[V_{i,j}(B) - V_{i,j}(-B)]}{8} \quad (2.7)$$

et donc :

$$R_H = \frac{V_H}{IB} * d \quad (2.8)$$

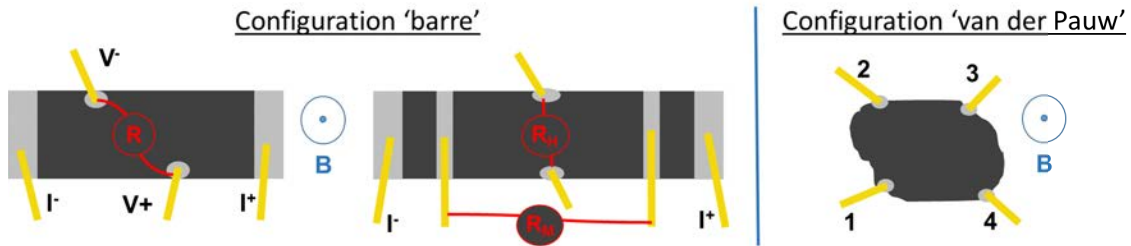


FIGURE 2.8 – Schéma des deux configurations utilisées pour mesurer la magnétorésistance et la résistance de Hall.

Les mesures de magnéto-transport ont été réalisées sur le composé BaNiS_2 qui est un semi-métal compensé. Cette caractéristique particulière, implique la présence de deux types de porteurs (trous (p) et électrons (n)) dans des proportions similaires et avec des mobilités comparables et entraîne généralement une modification des effets très importants du champ magnétique sur les résistances longitudinales et transversales.

2.2.2 La susceptibilité magnétique

Dans le cadre de cette thèse, trois types d'appareils commerciaux ont été utilisés pour effectuer des mesures d'aimantation magnétique, chacun d'eux ayant des caractéristiques différentes. BaNiS_2 étant un composé paramagnétique, Nous nous attendons à mesurer de faibles valeurs d'aimantation magnétique.

"Magnetic Properties Measurement System" (MPMS)

Le MPMS (société Quantum Design) est un magnétomètre qui possède une détection "Superconducting Quantum Interference Device" (SQUID) qui permet de mesurer des aimantations jusqu'à 10^{-7} emu dans des champs magnétiques allant jusqu'à 7 Tesla et dans une plage de température comprise entre 2 et 400 K. Le principe général de la mesure (dite DC) est de capter le flux magnétique créé par un échantillon à travers des boucles de courant en fonction de la position de l'échantillon sur l'axe de ces boucles, l'échantillon étant fixé dans une paille se déplaçant dans le champ magnétique homogène et constant créé par un aimant supraconducteur.

PPMS avec une option "vibrating sample magnetometer" (VSM)

Le principe de l'option VSM ressemble à celui du MPMS à la différence près que l'échantillon vibre ($f=40$ Hz) autour d'une position à l'intérieur d'un bobinage non supraconducteur. Cette différence rend les mesures relativement plus rapides, mais avec une sensibilité légèrement plus faible par rapport à celle offerte par un magnétomètre à SQUID ($< 10^{-6}$ emu pour une mesure moyennée sur une seconde). Le monocristal est collé sur le porte échantillon en quartz à l'aide d'un vernis General Electric, spécialement conçu pour les mesures à basse température.

MPMS avec une option VSM - SQUID

Cette option combine la détection SQUID avec la vibration de l'échantillon (VSM), améliorant donc la sensibilité ($\leq 10^{-8}$ emu) tout en conservant la rapidité des mesures du VSM. Nous avons eu accès à cet instrument (de la société Quantum Design) au laboratoire de physique et d'étude des matériaux (LPEM) à l'ESPCI en collaboration avec Brigitte Leridon. Les mesures ont été réalisées en appliquant un champ magnétique \vec{B} dans la direction parallèle puis perpendiculaire au plan ab, avec des températures comprises entre 2 et 400 K avec des champs pouvant atteindre 7 Tesla. Le monocristal orienté est collé sur le porte-échantillon en quartz à l'aide de vernis General Electric.

2.2.3 La chaleur spécifique

L'option de mesure de la chaleur spécifique du PPMS fonctionne avec la méthode dite de relaxation à une pression constante de 10^{-5} mbar. La plage de mesure en température varie entre 1.9 et 300 K. La méthode consiste à appliquer une faible augmentation de température à l'échantillon ($\Delta T < 1\%$ de la température initiale) et à mesurer le temps τ mis par l'échantillon pour retourner à sa température initiale. Pendant la mesure, une quantité connue de chaleur Q est appliquée à une puissance constante pour un temps t jusqu'à atteindre la température $T + \Delta T$. Puis, cette période de chauffe est suivie d'une période de refroidissement d'une durée identique. Le profil de température dépend directement de la capacité calorifique de l'échantillon. La figure 2.9 représente le porte-échantillon du PPMS, sur lequel un échantillon est déposé. Une résistance chauffante et un thermomètre sont situés sous la plateforme. Des fils conducteurs assurent les différentes connexions électriques et thermiques entre le thermomètre et la résistance d'une part et l'électronique et le bain de température du PPMS d'autre part. L'échantillon est fixé sur le support avec une fine couche de graisse permettant d'assurer un bon contact thermique.

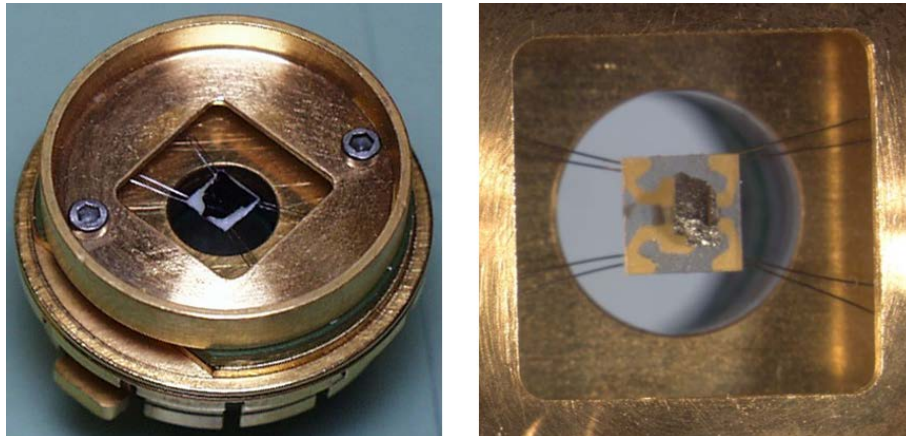


FIGURE 2.9 – Photos du porte échantillon de l'option chaleur spécifique du PPMS.

La détermination de la chaleur spécifique s'effectue en deux étapes : La 1^{ère} étape consiste à calibrer le signal de la graisse seule en fonction de la température. La 2nd étape est la mesure de cette même quantité de graisse plus les cristaux de BaNiS_2 en quantité suffisante ($m \geq 2$ mg). Il sera facile de remonter au signal des monocristaux par une simple différence de ces deux mesures.

2.2.4 Les oscillations quantiques

Les oscillations quantiques trouvent leur origine dans la quantification de la densité électronique en niveau de Landau en présence d'un champ magnétique, (voir figure 2.10). Cette levée de dégénérescence conduit à des oscillations de la densité d'état au niveau de Fermi E_F [3]. Ces oscillations quantiques sont visibles seulement dans le cas où l'agitation thermique est très inférieure au temps mis par l'électron pour effectuer un tour d'orbite : $k_B T \ll \hbar \omega_c$ avec ω_c la fréquence cyclotron. D'un point de vue expérimental, toutes les quantités proportionnelles à la densité d'état oscillent (aimantation, magnétorésistance, chaleur spécifique, conductivité thermique, électronique etc ...). Plus quantitativement, pour la magnétorésistance ou l'aimantation l'intensité des oscillations quantiques varie selon l'équation de Lifshitz-Kosevich (1956), écrite ci-dessous :

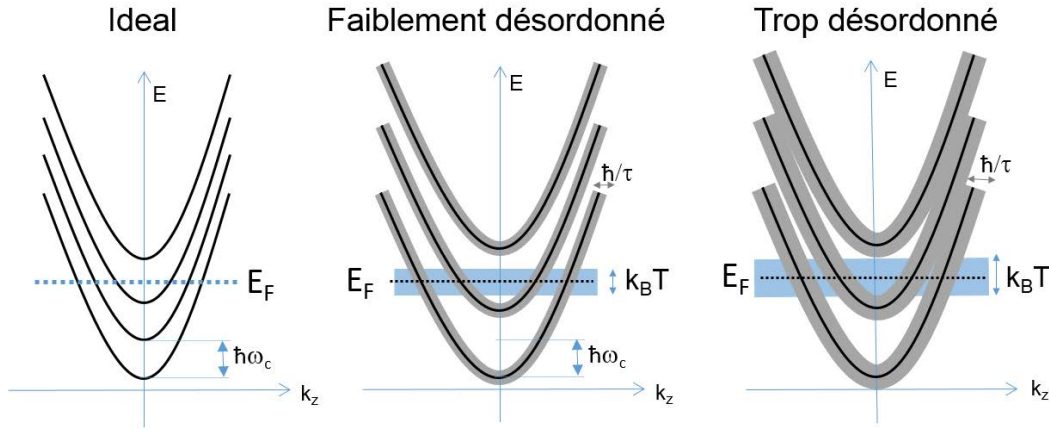


FIGURE 2.10 – Effet de la température et du désordre sur les niveaux de Landau. De gauche à droite, cas idéal où le système ne présente pas de désordre, cas où le système est légèrement désordonné avec $\hbar/\tau \ll \hbar \omega_c$, cas trop désordonné pour différencier les niveaux de Landau.

$$\Delta M, MR \propto R_T R_D R_S * \sin \left[2\pi \left(\frac{F}{B} - \gamma \right) \right] \quad (2.9)$$

- La période des oscillations en $\hbar A_e / 2\pi e$ permet de sonder les sections extrémales des surfaces de Fermi dans un plan normal au champ magnétique.
- Le terme R_T s'exprime :

$$R_T = \frac{x}{\sinh(x)} \text{ où } x = 14.694 * m_c * \frac{T}{B}$$

Il provient de l'élargissement en $k_B T$ du niveau de Fermi. La mesure de sa dépendance en température permet de déduire m_c , la masse cyclotron.

- Le terme R_D s'exprime :

$$R_D = \exp \left[-\frac{14.694 * m_c * T_D}{B} \right] = \exp \left[-\frac{\pi}{\omega_c \tau} \right]$$

Il est lié à l'élargissement des niveaux de Landau en $1/\tau$, (voir figure 2.10). Le désordre dans l'échantillon impose ce temps τ (temps de diffusion) : plus l'échantillon est désordonné plus τ est court, et plus R_D est exponentiellement petit.

- Le terme R_s s'exprime :

$$R_s = \cos\left(\frac{\pi}{2} m^* g\right)$$

où m^* est la masse effective de la bande.

En conclusion, plusieurs paramètres externes sont contrôlables pour augmenter l'intensité des oscillations quantiques :

- En utilisant des échantillons de très haute qualité cristalline pour augmenter le temps τ de diffusion de la particule (électron ou trou).
- En minimisant le rapport T/B pour augmenter le coefficient R_T

L'obtention de cristaux de BaNiS_2 de haute qualité, étude détaillée dans le chapitre suivant, a fait partie de mes priorités durant ma 1^{ère} année de thèse. Lorsque de faibles oscillations ont été mesurées au PPMS sur un monocristal de BaNiS_2 lors d'une mesure de magnétorésistance à une température $\sim 2\text{K}$ et pour des champs magnétiques compris entre 8 et 9 Tesla, nous avons estimé que la qualité cristalline était suffisante. Nous avons alors mis en place deux stratégies différentes, chacune couplée à une technique spécifique, pour mesurer les oscillations quantiques dans BaNiS_2 en jouant sur le paramètre R_T .

Magnétorésistance à très basses température

Tout d'abord, nous avons utilisé une température extrêmement basse et des champs magnétiques modérément forts grâce à un cryostat à dilution Helium 3 - Helium 4 du laboratoire Pierre Aigrain (LPA) à Paris en collaboration avec B. Placais, G. Fève et V. Freulon. Ce cryostat permet de refroidir des échantillons jusqu'à des températures d'environ 50 mK et grâce à une bobine supraconductrice, immergée dans l'hélium liquide, des champs magnétiques jusqu'à 14 Tesla ont pu être générés. Des mesures de MR ont permis de confirmer les oscillations quantiques observées au PPMS, ce phénomène est expliqué par l'effet Shubnikov de Haas (SdH) (cf. figure 2.11). La période des oscillations est en $1/B$ et est rendu visible si l'on trace la MR en fonction de l'inverse de B .

Torque magnétique sous champ magnétique intense

Suite aux mesures de magnétorésistance réalisées au LPA, notre seconde stratégie a été d'effectuer des mesures à très haut champ magnétique, au Laboratoire National des Champs Magnétique Intense (LNCMI) de Toulouse, tout en restant dans des températures de l'hélium liquide. Elles ont été effectuées en collaboration avec A. Audouard et D. Vignolles sous champ magnétique intense pulsé allant jusqu'à 60 Tesla dans un cryostat à bain d'hélium liquide. L'échantillon, placé dans le bain d'hélium, est au centre d'une bobine de cuivre refroidie à l'azote liquide. Une batterie de condensateurs chargée à quelques dizaines de kilo-Volts permet de générer une impulsion magnétique au cœur de la bobine pour une durée de quelques centaines de milli-secondes. Cependant, plusieurs heures sont nécessaires pour refroidir la bobine de cuivre entre chaque pulse. La technique cette fois,

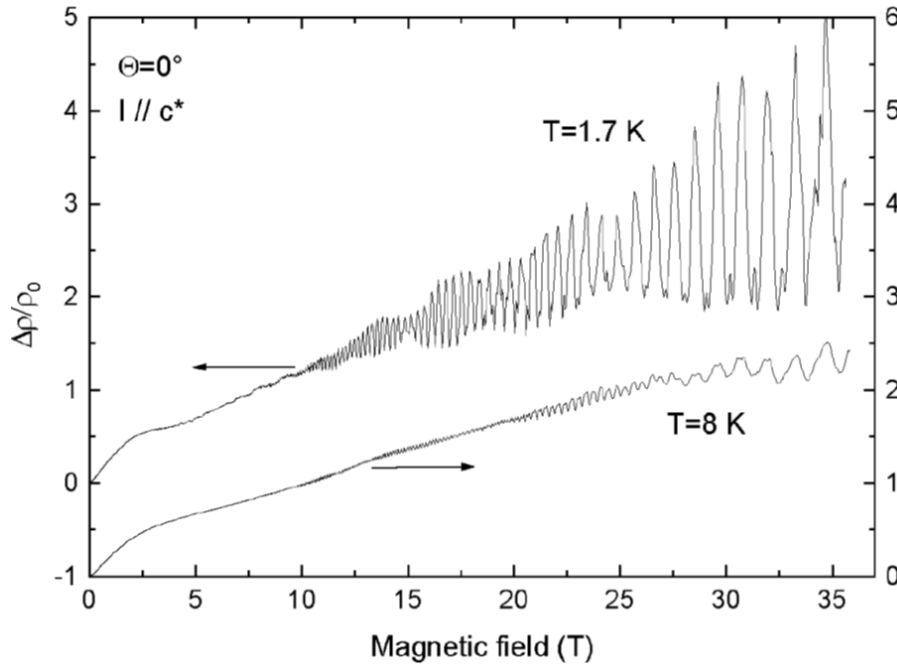


FIGURE 2.11 – Effet SdH dans le composé quasi-2D $(PO_2)_4(WO_3)_{10}$ [5] .

a été de mesurer l'aimantation en fonction de la température et du champ magnétique par des mesures de torque comme le détaille l'équation (2.10) et ainsi remonter jusqu'aux oscillations quantiques, phénomène expliqué par l'effet de Haas-van-Alphen (dHvA).

$$|\vec{\tau}| = |\vec{M} \wedge \vec{B}| = MB \sin \theta \quad (2.10)$$

La valeur du torque est mesurée grâce à un dispositif piézoélectrique appelé cantilever qui converti la valeur du torque en une tension mesurable expérimentalement. Un porte-échantillon est constitué d'un cantilever où le monocristal est collé avec un petit angle θ grâce à un peu de graisse à vide et un autre cantilever utilisé comme référence (cf. figure 2.12). Un des avantages de cette mesure, comparé aux mesures effectuées au LPA, est qu'il n'y a pas de contact et donc pas de problème d'effet joule à basse température.

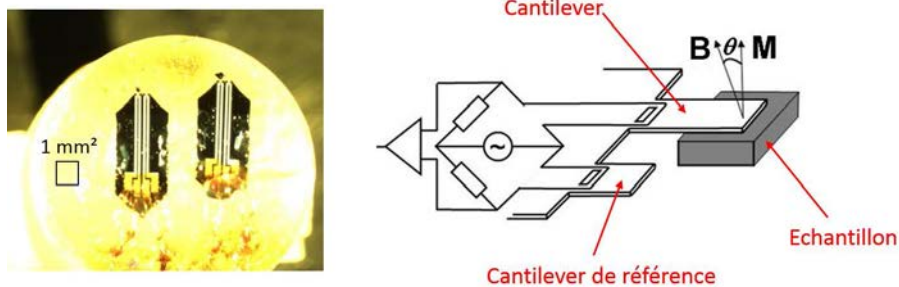


FIGURE 2.12 – Photo de deux échantillons sur leur porte échantillon (à gauche). Schéma d'un porte échantillon (à droite).

2.2.5 La Spectroscopie de PhotoÉmission Résolue en Angle

La Spectroscopie de PhotoÉmission Résolue en Angle (APRES) rend l'étude détaillée de la structure des états électroniques de valence possible, en particulier la dispersion des bandes dans l'espace réciproque $E(\vec{k})$ [10]. Élucider la structure de bande expérimentale de BaNiS_2 est primordial pour comprendre les mécanismes de la TMI du système $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$. De plus, la connaissance des bandes actives au niveau de Fermi nous a renseigné sur les propriétés intrinsèques de notre système, ce qui nous a permis d'expliquer plus clairement les mesures d'effet Hall, de Magnétorésistance et de susceptibilité magnétique. Enfin, il a été très intéressant de comparer les surfaces de Fermi vues en ARPES avec les surfaces extrémales sondées par les oscillations quantiques.

La géométrie d'une expérience d'ARPES typique est schématisée en figure 2.13. Le principe de l'ARPES consiste à envoyer, à la surface de l'échantillon, des photons incidents à une énergie $h\nu$ et avec une direction incidente connue. Des photoélectrons vont être arrachés avec une énergie cinétique E_{kin} et un moment \vec{k} par ces photons incidents. L'énergie cinétique E_{kin} et le moment \vec{k} des photoélectrons sont collectés simultanément par un analyseur en détectant les deux angles d'émission, polaire (θ) et azimutal (ϕ).

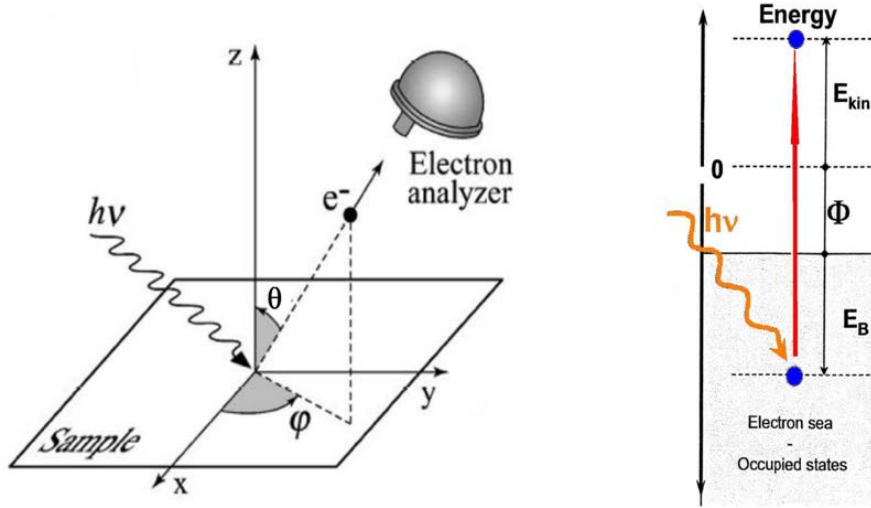


FIGURE 2.13 – A gauche : schéma d'une expérience ARPES, à droite : bilan énergie d'un électron arraché

Le bilan énergétique du procédé de photoémission du solide jusqu'à l'analyseur est représenté par la figure 2.13 où E_F est prise comme référence nulle. Grâce à des règles simples de conservation d'énergie (équation 2.11) et de géométrie, détaillées dans plusieurs ouvrages notamment [10], il est possible de remonter jusqu'à la dispersion des bandes $E(\vec{k})$:

$$E_{kin}(\vec{k}) = h\nu(\vec{k}) - E_B - \phi \quad (2.11)$$

$$k_{\parallel} = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE_{kin} \sin(\theta)} \quad (2.12)$$

$$k_{\perp} = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E_{kin} \cos^2(\theta) + V_0)} \quad (2.13)$$

où E_B représente l'énergie de liaison et ϕ l'énergie nécessaire pour arracher un électron depuis la surface de l'échantillon, appelé la fonction de travail. k_{\parallel} et k_{\perp} représentent

respectivement les moments de photoémission de l'électron parallèlement et perpendiculairement au plan-**ab**. Le potentiel de surface V_0 est n'étant généralement pas connu, il est dans ce cas impossible de remonter jusqu'à k_\perp . Cependant la méthode la plus utilisée consiste à faire varier l'énergie de photon incident pour détecter la périodicité suivant k_\perp .

La présence de corrélations électroniques dans un système modifie de façon significative sa fonction spectrale. En effet, dans un système fortement corrélé les bandes du spectre de photoémission s'élargissent. La fonction spectrale se compose alors d'une partie cohérente et d'une partie incohérente qui apparaît. La partie cohérente représentant la quasi-particule avec une intensité et une énergie renormalisées par rapport au système sans interaction. La partie incohérente représentant le transfert de poids spectral de la quasi-particule "habillée" par les interactions. La différence de fonction spectrale entre un système sans interaction et un système fortement corrélé est représentée en fig 2.14.

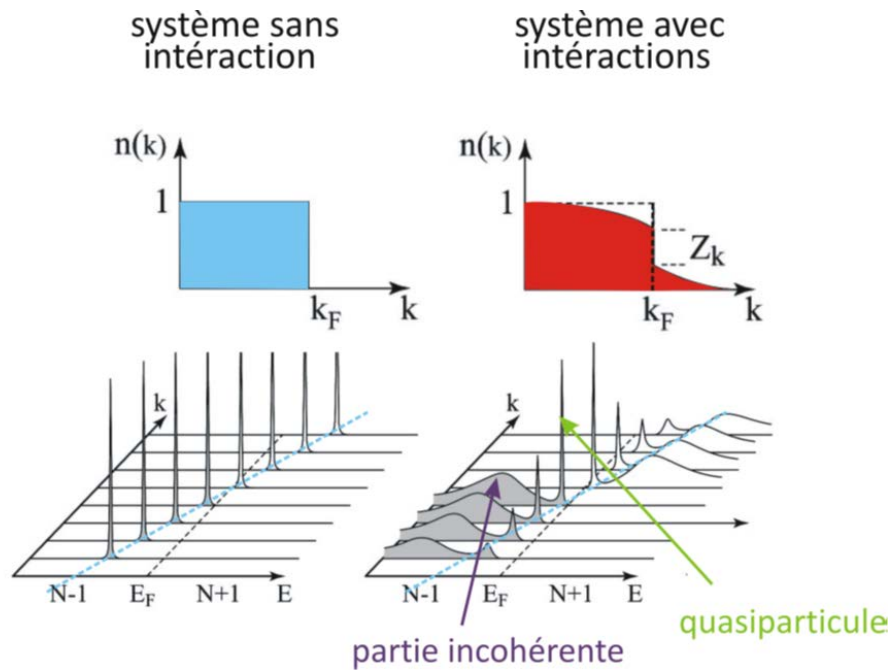


FIGURE 2.14 – Comparaison entre les fonctions spectrales d'un système sans interaction électronique et d'un système fortement corrélé dans le cas d'un liquide de Fermi (d'après la publication de Damascelli et al. [10]).

Des mesures APRES ont été réalisées sur des monocristaux de BaNiS_2 et de BaCoS_2 dans le cadre d'une collaboration avec M. Marsi, E. Papalazarou et G. Lantz du Laboratoire de Physique des Solides (LPS) d'Orsay. Des mesures sous photons polarisés ont été réalisées dans les directions ΓM (ZA) et ΓX (ZR) sur la ligne BaDElPh (Elettra, Italie) avec une énergie de photons incidents $h\nu = 26$ eV. Ce type de mesures permet de séparer par symétrie les contributions orbitales des bandes d'énergie dans une direction considérée. Ensuite, des mesures complémentaires afin d'étudier la dispersion suivant \vec{k}_z , ont été effectuées sur la ligne Cassiopée (Soleil, Paris) dans la direction ΓM avec des énergies de photons incidents $h\nu$ variant par pas de 1 eV de 40 à 100 eV. Toutes les mesures ont été effectuées sous ultra vide ($\sim 10^{-11}$ torr) à une température de 100 K donnant une résolution $\Delta E < 10$ meV sur les bandes. Les monocristaux ont été clivés *in situ* pour éviter les contaminations et les réactions de la surface nouvellement clivée avec l'extérieur.

"All my life, I always wanted to be somebody. Now I see that I should have been more specific."

Jane Wagner

Chapitre 3

Synthèse et études structurales de monocristaux

Ce 1^{er} chapitre de résultats est consacré à l'étude structurale en fonction des conditions de synthèse des composés $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$. Le but de cette étude est d'obtenir des monocristaux de $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$ de haute qualité pour plusieurs valeurs de x . La première partie du chapitre concerne le composé BaNiS_2 ($x = 1$), qui fera l'objet des trois autres chapitres de résultats de cette thèse. Les résultats des synthèses et de la caractérisation structurale associée sont détaillés dans la seconde partie pour BaCoS_2 ($x = 0$) et dans la troisième partie pour les compositions intermédiaires ($x \neq 0; 1$).

3.1 BaNiS_2

Obtenir des cristaux de qualité la plus élevée possible, en diminuant au maximum le désordre, les concentrations de défauts et de lacunes, a été l'un des défis de cette thèse. En effet, la qualité cristalline joue un rôle important pour le composé BaNiS_2 sur la qualité des mesures de ses propriétés physiques (ex : ARPES et oscillations quantiques). Dans le composé supraconducteur à haute température critique $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ sous dopé, c'est seulement quand des monocristaux de très haute pureté ont été synthétisés que les oscillations quantiques ont pu être visualisées [11]. Dans le chapitre précédent, deux paramètres ont été utilisés pour donner une indication sur la qualité cristalline :

- Dans le cadre de l'affinement structural à partir de données de diffraction de rayon X, l'optimisation du facteur de fiabilité R_1 qui mesure l'écart entre facteur de structure observé (F_o) et calculé (F_c), c'est-à-dire entre le modèle structural et les données expérimentales : $R_1 = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$. R_1 permet d'attester du modèle choisi et renseigne aussi indirectement, si le modèle choisi est le bon, de la qualité du cristal mesuré. Un autre facteur de fiabilité, noté $R_w(F^2)$ ou wR_2 mesure l'écart au carré des facteurs de structure calculés et observés, mais il est en général moins utilisé.
- L'obtention d'une résistivité résiduelle, ρ_0 la plus faible possible ou plus exactement l'obtention d'un rapport résiduel de résistivité ($RRR = \frac{\rho(300K)}{\rho_0}$) le plus grand possible. La résistivité électrique d'un composé non magnétique est la somme de 3 contributions décrites suivant l'équation ci-dessous :

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_{e-ph} + \rho_{e-e} \quad (3.1)$$

Avec :

- ρ_0 la résistivité résiduelle qui dépend de la diffusion des électrons sur les impuretés ou les défauts. Ce terme est indépendant de la température, ne s'annule pas à température nulle et sa valeur renseigne sur la qualité de l'échantillon. Moins il y a de défauts ou d'impuretés dans l'échantillon plus ρ_0 est faible et plus la valeur du RRR est élevée.
- ρ_{e-ph} la résistivité due aux interactions électrons-phonons. Pour un gaz de Fermi, elle est proportionnelle à T en dessus de la température de Debye (θ_D), devient proportionnelle T^5 quand $T \ll \theta_D$ et s'annule à température nulle.
- ρ_{e-e} la résistivité due aux interactions électrons-électrons. Elle est proportionnelle T^2 à basse température dans le cas d'un liquide de Fermi classique conventionnel.

Ainsi, à très basse température la résistivité étant dominée par ρ_0 , le RRR donne une indication directe sur la qualité cristalline. Plus la valeur du RRR est grande, plus l'échantillon s'approche d'un cristal parfait. À cause d'un comportement non conventionnel de $\rho(T)$ à basse température dans BaNiS_2 , le RRR a été calculé non pas en utilisant la résistivité résiduelle mesurée à 2 K mais avec celle mesurée à 10 K. Pour plus d'informations les explications sont détaillées au chapitre 5.

3.1.1 Synthèse par voie stoechiométrique

Cycles Thermiques

Dans la littérature, il existe seulement deux affinements structuraux sur monocristaux, avec un seul facteur de fiabilité répertorié, $R_1 \sim 3.5 \%$ et une seule mesure de $\rho(T)$ sur monocristal, avec une valeur de RRR ~ 4 [65, 47, 25]. Les synthèses stoechiométriques issues du cycle thermique détaillé dans la figure 3.1 et l'utilisation des précurseurs référencés dans le chapitre 2, nous ont permis d'obtenir des cristaux de RRR comparable. Cependant la taille des monocristaux récupérés n'excède pas les $400 * 400 \mu\text{m}^2$. Des essais de traitements successifs d'un même batch ont été effectués à différentes températures de palier pour : (i) obtenir des valeurs de RRR plus importantes, (ii) tenter d'améliorer la taille des cristaux, essais qui ont été sans résultats probant. Le tableau 3.2, page 68, récapitule l'ensemble des synthèses de BaNiS_2 réalisées durant la thèse.

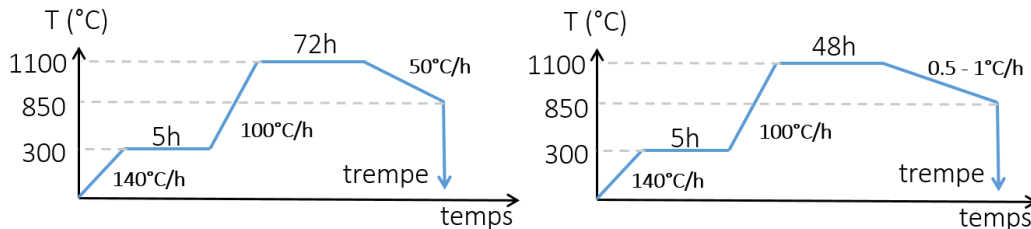


FIGURE 3.1 – Cycle thermique utilisé pour synthétiser des polycristaux de BaNiS_2 (à gauche) puis des monocristaux de BaNiS_2 (à droite) avec la "méthode stoechiométrique".

Étude structurale des poudres par une analyse de diffraction des rayons X

Une étude de DRX sur poudres, suivant plusieurs cycle thermique présentant des températures de trempe différentes, a été réalisée sur le batch BNS2 (voir figure 3.2). Les cycles thermiques des synthèses sont détaillés dans le tableau 3.2. Cette étude met notamment en évidence la présence de précurseurs qui n'ont pas réagi dans les deux premiers traitements thermiques. Les paramètres de maille de la phase tétragonale BaNiS₂ sont identiques pour les trois clichés, à savoir : $a = 4.440(3)$ Å et $c = 8.915(3)$ Å avec des écarts inférieurs à 0.5% par rapport aux paramètres des poudres déjà publiés [34].

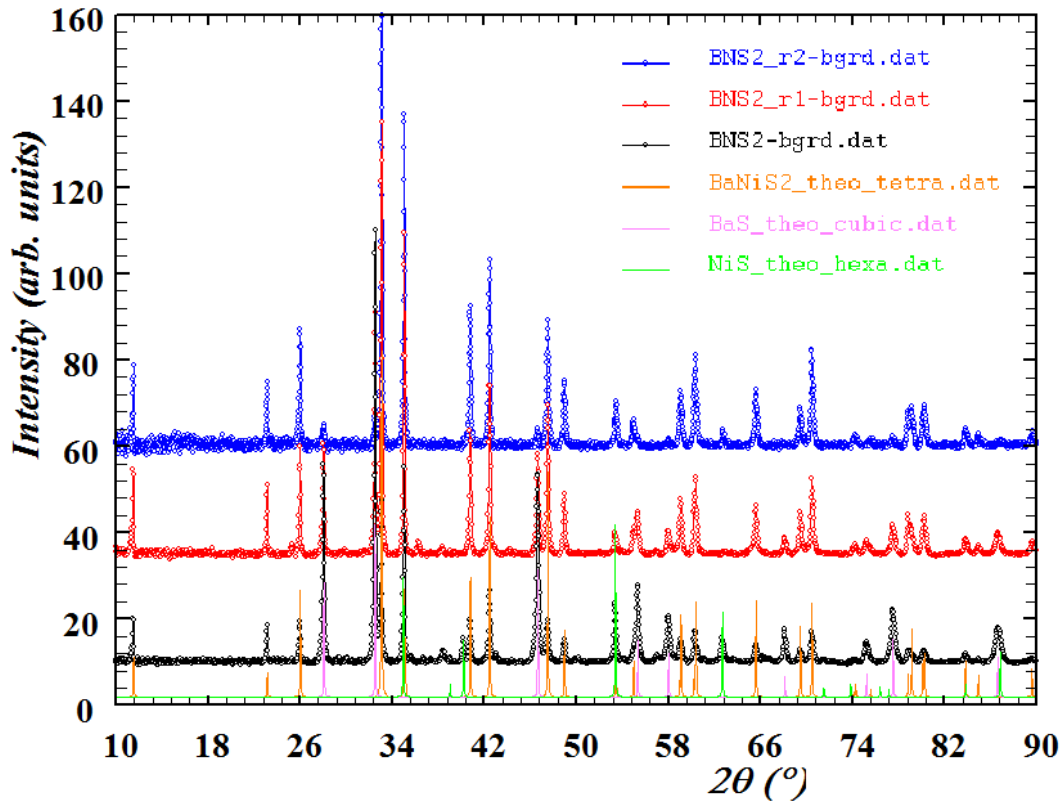


FIGURE 3.2 – Diffractogramme sur poudres ($\lambda_{Co\ K\alpha_1} = 1.789007$ Å) du batch BNS2 et de ses traitements thermiques successifs.

La difficulté d'obtenir des monocristaux de taille plus importantes que ~ 400 μm ainsi que l'absence d'amélioration des valeurs de RRR des monocristaux mesurés (RRR $\sim 4 - 5$) nous a conduit à modifier la voie de synthèse de BaNiS₂.

3.1.2 Synthèse par voie non stoechiométrique

Cycles Thermiques

L'étude de S. Shamoto [65] sur la croissance de monocristaux de BaNiS₂ a été utilisée pour augmenter la taille de nos monocristaux synthétisés. Cette étude montre que pour une composition Ba/Ni/S = 0,10/0,425/0,475 proche d'un point eutectique du diagramme de phase (figure 3.4), il est possible d'obtenir des monocristaux de taille millimétrique. Cette voie de synthèse est légèrement différente de la voie stoechiométrique précédemment décrite. La 1^{ère} étape de synthèse de poudre n'a pas lieu et nous procédons directement à la croissance cristalline selon l'étape 2 (figure 3.3). Par cette technique nous avons obtenu

directement des monocristaux de plusieurs centaines de μm et quelques-uns dépassant le millimètre. En réalisant plusieurs cycles thermiques sur le même composé, un plus grand nombre de monocristaux a pu être obtenu avec des tailles atteignant le mm, un RRR maximum de 15.8, presque 4 fois supérieur aux RRR mesurés sur les monocristaux de la méthode stoechiométrique. Cependant les valeurs des RRR varient beaucoup d'un échantillon à l'autre pour un même batch (cf. figure 3.5). Nous pouvons alors nous poser la question : la succession de plusieurs cycles thermiques améliore-t-elle vraiment la qualité des monocristaux ou est-ce simplement un effet statistique dû au nombre plus important de mesures de transport sur des synthèses non stoechiométrique (NS), motivé par des échantillons de taille plus importante ?

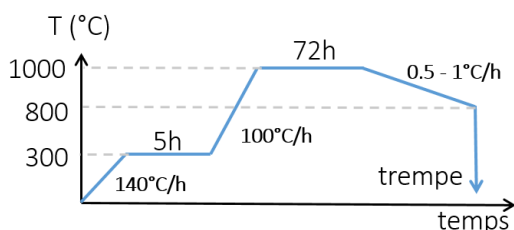


FIGURE 3.3 – Cycle thermique utilisé pour synthétiser des monocristaux de BaNiS_2 avec la méthode non stoechiométrique.

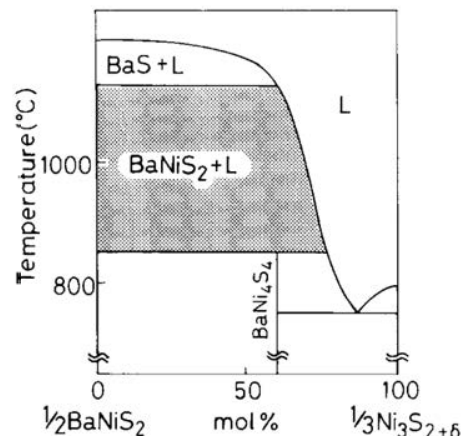


FIGURE 3.4 – Diagramme de phase du système pseudobinaire $\frac{1}{2}\text{BaNiS}_2 - \frac{1}{3}\text{Ni}_3\text{S}_{2+\delta}$ ($\delta > 0$) proposé par S. Shamoto [65].

Étude structurale des monocristaux par DRX

Plusieurs monocristaux de batches différents ont été analysés par DRX pour contrôler la structure cristallographique, notamment avant des mesures physiques comme les mesures de photoémission ARPES ou d'oscillations quantiques. Globalement, toutes les analyses de diffraction donnent des résultats similaires et cela quel que soit la valeur du RRR. A titre d'illustration le tableau 3.1 présente les résultats de l'affinement structural pour un monocristal du batch BNS11 utilisé pour des mesures de type de Haas van Alphen au LNCMI de Toulouse. Le tableau 3.8 page 82 présenté dans la partie conclusion, récapitule les conditions de diffraction ainsi que les données cristallographiques obtenues après affinement pour l'ensemble des taux de substitution x dans $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$ dont BaNiS_2 .

Les analyses DRX sur monocristal confirment que les sites cristallographiques sont entièrement occupés. Les R_1 obtenus sont inférieurs à 1.9% avec une agitation thermique moyenne $U(\text{eq})$ réduite, indiquant que la structure tétragonale est bien résolue et que les monocristaux sont de très bonne qualité. Les paramètres de nos monocristaux ($a = 4.43172(16) \text{ \AA}$ et $c = 8.8969(5) \text{ \AA}$) sont légèrement plus faibles que ceux obtenus pour des poudres mais quasiment identiques aux paramètres déjà publiés pour des monocristaux [25].

Atome	x	y	z	U(eq)
Ba	1/4	1/4	0.69552(6)	11.3(3)
Ni	1/4	1/4	0.08559(15)	10.5(4)
S1	1/4	1/4	0.3447(3)	12.4(5)
S2	1/4	3/4	0	10.6(5)

TABLEAU 3.1 – Positions atomiques du monocristal du batch BNS11 et paramètres de déplacement d’isotropie équivalent ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). U(eq) est défini comme 1/3 de la trace du tenseur U_{IJ} orthogonalisé.

Récapitulatif des synthèses de BaNiS₂

3.1.3 Optimisation de la qualité cristalline

Utilisation de précurseurs de haute qualités

Afin d’améliorer encore d’avantage la pureté des échantillons, maintenant que leur taille est suffisante pour toutes les mesures physiques prévues, des précurseurs de très haute pureté ont été utilisés. Toujours sous forme de poudre pour le nickel (99.999 %, Alfa Aesar) et pour le soufre (99.9995 %, Alfa Aesar) et sous forme d’un barreau solide (99.9 %, Alfa Aesar) pour le baryum pur. Dans ce cas l’utilisation d’une boîte à gants (BAG) sous argon est primordiale pour le broyage et le pastillage (pastilleuse à main). De plus, un dispositif muni d’une vanne permet de garder une atmosphère inerte dans le tube de quartz lors du transport hors de la BAG vers la station de scellage. Après plusieurs mesures de la résistivité sur des monocristaux des batches BNS10 et BNS11, obtenus avec les précurseurs de haute pureté, aucun RRR supérieur à 15.8 n’a été mesuré, cf. figure 3.5. Par contre, une grande diversité des valeurs de RRR pour des monocristaux sélectionnés dans un même batch est toujours constaté.

Autres essais d’optimisation

Quelques tests ont aussi été réalisés pour améliorer la qualité cristalline en faisant des recuits des monocristaux selon une méthode utilisée pour augmenter la T_c dans $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [23] à plusieurs températures (de 400 à 600 °C) et avec des pressions en soufre (au lieu d’un flux d’oxygène) comprises entre (0 et 10 bar) (calculée à la T_{palier}) dans des creusets en graphite. Cependant aucun de ces tests n’a été concluant car les valeurs des RRR obtenus n’ont guère changé.

Nous supposons que la pureté du précurseur baryum utilisé est le facteur limitant la qualité cristalline et donc les valeurs de RRR. Hors le Ba ou le BaS de meilleur pureté que ceux utilisés pour nos synthèses sont des produits chimiques difficiles à trouver dans le commerce. Il est néanmoins possible de synthétiser un précurseurs BaS par la réaction d’un carbonate de baryum avec un flux stoechiométrique d’H₂S et d’H₂ mais nous ne sommes pas équipés pour ce type de synthèse au laboratoire [7].

Par contre, comme énoncé dans la partie 2.2.4 la présence d’un début d’oscillations quantiques, à 2 K à partir de 6 Tesla lors d’une mesure de la magnétorésistance sur un échantillon du batch BNS9, laisse supposer que la qualité cristalline est suffisante pour nos futures mesures, voir figure 3.6. Nous avons donc décidé de ne pas pousser d’avantage l’étude sur la qualité cristalline.

N° batch	Méth.	T _{palier} (°C)	palier (h)	Rampe (°C/h)	T _{trempe} (°C)	Aspect et commentaires après la dernière étape
BNS1	S	1000	78	X	1000	Pas de creuset, présence de BaSO ₄ , réaction avec le tube ?
BNS2	S	1000	12	1	900	Présence de BaS et NiS en DRX poudre
BNS2 _{r1}	S	1000	12	1	850	BaS et NiS toujours présents en DRX poudre
BNS2 _{r2}	S	1000	12	1	800	Polycristaux. Présence de NiS et de BaS en faible proportion
BNS3	S	1100	28	3	900	Très polycristallin, quelques monocristaux de ~ 500 µm
BNS3 _{r1}	S	1000	12	0.5	860	Monocristaux de taille < 500 µm ⇒ T _{palier} trop basse
BNS4	S	1100	24	1	860	synthèse homogène, quelques monocristaux de ~ 500 µm
BNS5	S	1100	24	1	860	synthèse homogène, quelques monocristaux de ~ 500 µm
BNS6	NS	1000	7	5	900	Nombreux cristaux mais de taille ~ 500 µm
BNS6 _{r1}	NS	1000	7	1	800	Bonne synthèse, cristaux < 500 µm et quelque cristaux ~ mm
BNS6 _{r2}	NS	1000	72	1	800	Très bien, gros cristaux
BNS7	NS	1100	24	2	1000	Pas assez réagit, cristaux trop petits ⇒ T _{palier} trop haute ?
BNS7 _{r1}	NS	1100	24	0.5	800	Ressemble au BNS6 _{r1} recuit ⇒ inutile de monter à 1100 °C
BNS7 _{r2}	NS	1000	72	1	800	Très bien, gros cristaux
BNS8	NS	1000	24	1	800	Excellente synthèse, gros cristaux ~ mm
BNS8 _{r1}	NS	1000	72	1	800	Monocristaux de taille > mm mais pas en grande quantité
BNS9	NS	1000	24	1	800	Excellente synthèse, gros cristaux ~ mm
BNS10	NS	1000	72	1	800	Précurseurs de haut puretés : taille jusqu'à ~ mm => recuit ?
BNS11	NS	1000	72	1	800	Précurseurs de haut puretés : taille jusqu'à ~ mm => recuit ?

TABLEAU 3.2 – Tableau récapitulatif des synthèses pour le composé BaNiS₂. "S" signifie stoechiométrique, "NS" non stoechiométrique, "r" en indice indique un cycle thermique supplémentaire du batch et "X" que cette étape n'a pas eu lieu. La rampe indique la vitesse de refroidissement avant la trempe.

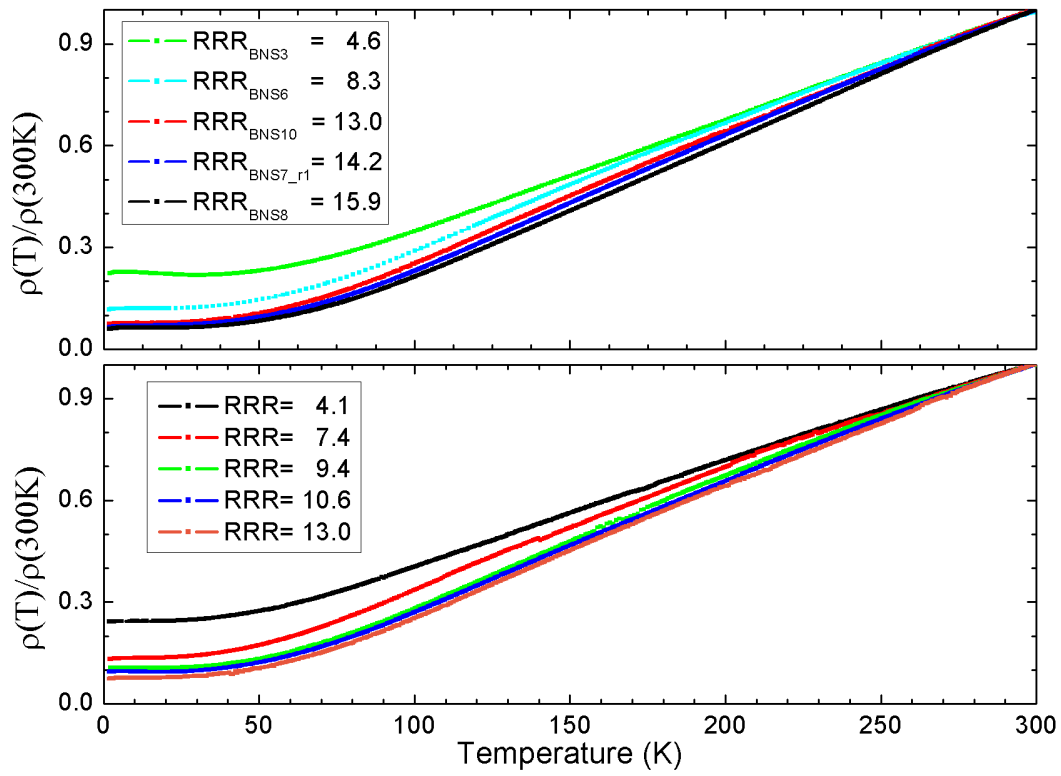


FIGURE 3.5 – Courbe de résistivité normalisée ($\rho(T)/\rho(300K)$) résumant l'étude statistique du RRR. (En haut) Les échantillons de meilleur RRR trouvés au sein de chaque batch. (En bas) Des échantillons différents au sein d'un même batch donné (BNS10).

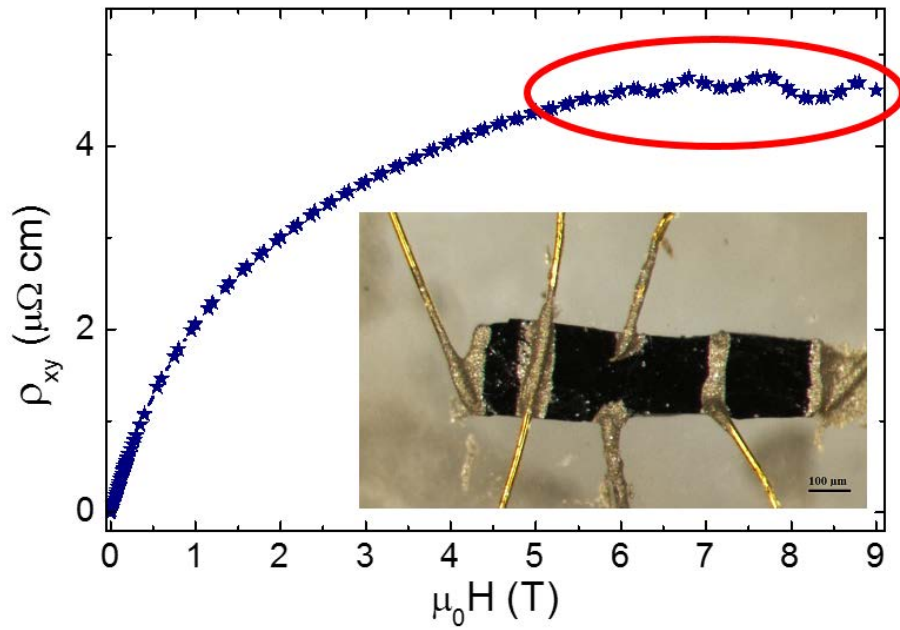


FIGURE 3.6 – Magnétorésistance transverse d'un échantillon du batch BNS9 ($RRR = 7.8$) réalisée à 2 K. Photo de l'échantillon contacté (6 points) en insère.

3.2 BaCoS₂

3.2.1 Cycles thermiques et synthèses réalisées

En utilisant la technique de synthèse détaillée au chapitre 2 et en nous aidant des études de la littérature sur ce composé [67, 21] un cycle thermique adapté (cf. figure 3.7) a permis d'obtenir des monocristaux de BaCoS₂ de taille de l'ordre du millimètre. Notamment, le diagramme de phase présenté en figure 3.8 proposé par M. C. Gelabert a permis de nous guider tout au long des synthèses réalisées pour arriver au cycle proposé.

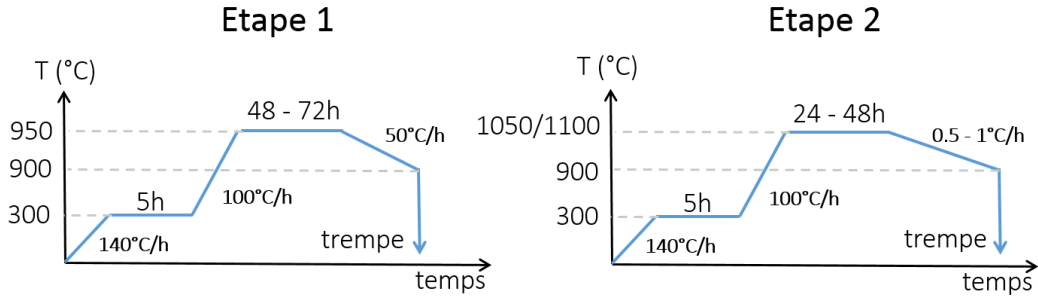


FIGURE 3.7 – Cycles thermiques utilisés pour synthétiser des polycristaux (étape 1) puis des monocristaux (étape 2).

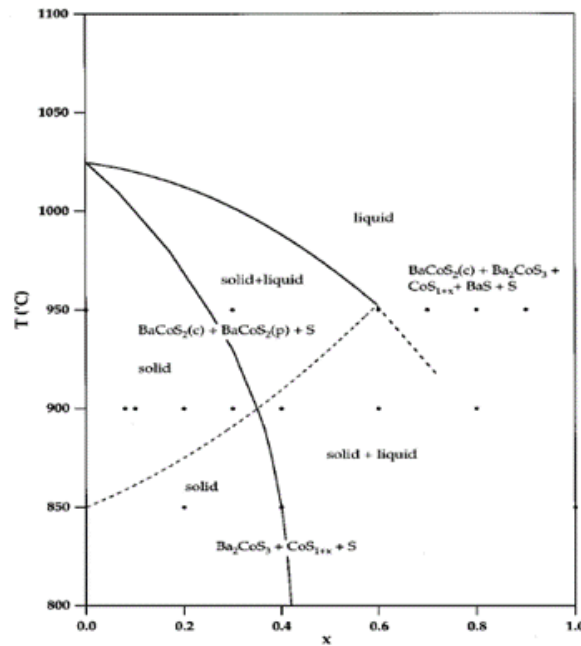


FIGURE 3.8 – Diagramme de phase de BaCoS_{2+x} proposé par M. C. Gelabert [21].

Cependant pour proposer ces cycles thermiques plusieurs essais ont été effectués, (cf. le tableau 3.3 qui récapitule les synthèses réalisées). Les batchs BCS1 et BCS2 sont le résultat d'une synthèse via l'étape 1 uniquement, alors que le batch BCS3 a été obtenu après l'étape 2 seulement. Tous les autres batchs sont le résultat d'un pré-traitement via l'étape 1 puis d'une croissance cristalline via l'étape 2.

N° batch	T _{palier} (°C)	Palier (h)	Rampe (°C/h)	T _{trempe} (°C)	Aspect et commentaires après la dernière étape
BCS1	1000	78	X	1000	Présence de BaSO ₄ , réaction avec le tube ?
BCS2	950	48	X	950	Poudre homogène, phase pure (cf. figure 3.10)
BCS3	1050	24	1	950	Pas d'étape 1. Quelques gros cristaux de taille jusqu'à ~ 1 mm (cf. figure 3.10)
BCS4	1000	12	1	900	phase presque pure, mais petits cristaux
BCS5	1000	12	1	850	phase presque pure, mais petits cristaux
BCS6	1000	12	1	800	Présence de Ba ₂ CoS ₃ et petits cristaux (cf. figure 3.10)
BCS7	1100	24	1	900	Nombreux cristaux de taille jusqu'à ~ 1 mm

TABLEAU 3.3 – Tableau récapitulatif des synthèses du composé BaCoS₂. La rampe indique la vitesse de refroidissement avant la trempe. Le "X" signifie que cette étape n'a pas eu lieu.

Dans la suite de cette partie, je vais retracer la démarche scientifique utilisée pour déterminer les cycles thermiques des étapes 1 et 2 permettant la synthèse de monocristaux de bonne qualité et de taille millimétrique, à l'aide d'analyses structurales sur poudre et sur monocristaux.

3.2.2 Détermination du pré-traitement thermique : étape 1

Comme détaillé dans la partie 1.1.1, la 1^{ère} synthèse, BCS1, a permis de montrer l'importance du creuset en graphite afin d'éviter les réactions parasites entre les précurseurs et le tube de silice. Par la suite toutes les synthèses ont été réalisées à l'intérieur d'un creuset en graphite. Le diffractogramme de poudre du batch BCS2 n'ayant subi que le traitement thermique de l'étape 1 indique une phase BaCoS₂ homogène, bien cristallisée et sans trace d'impureté prépondérante (figure 3.9). La séparation de plusieurs raies (ex : $2\theta \sim 32^\circ$ ou encore $2\theta \sim 40^\circ$) indique que la phase BCS2 est orthorhombique et non tétragonale en accord avec les travaux réalisés précédemment [67, 21]. Toutes nos synthèses de BaCoS₂ analysées par DRX sur poudre présentent cette distorsion orthorhombique avec des paramètres ($a_h = 6.43756 \text{ \AA}$, $b_h = 6.4855 \text{ \AA}$ et $c = 8.9377 \text{ \AA}$) qui équivaldrait si l'on ramène ces paramètres de maille dans la base tétragonale à des valeurs de la littérature ($a_t = 4.5690 \text{ \AA}$ et $c = 8.9377 \text{ \AA}$) en prenant $a_t = 1/\sqrt{2} * [a_h + b_h]/2$.

La figure 3.10 présente trois diffractogrammes sur poudre après trois synthèses différentes, BCS2, BCS3 et BCS6. La comparaison des diffractogrammes du batch BCS2, ici utilisé comme témoin de la phase BaCoS₂ orthorhombique, avec le batch BCS3, qui n'a pas subi le cycle thermique de l'étape 1, montre la présence des précurseurs n'ayant pas encore réagit. Ce résultat nous a amené à faire le pré-traitement de l'étape 1 afin d'obtenir une poudre homogène de la phase BaCoS₂ avant de passer à l'étape 2 de croissance cristalline.

La DRX sur poudre a aussi permis d'orienter le cycle thermique de l'étape 2 en contrôlant la présence éventuelle d'impuretés. Le diffractogramme de la synthèse BCS6, en figure 3.10, montre la présence des phases d'impuretés Ba₂CoS₃ et CoS. Le diagramme de phase de la figure 3.8 indique effectivement qu'en dessous d'une certaine température $\sim 850^\circ \text{C}$ la phase BaCoS₂ se décompose notamment en Ba₂CoS₃, ce qui est également confirmé

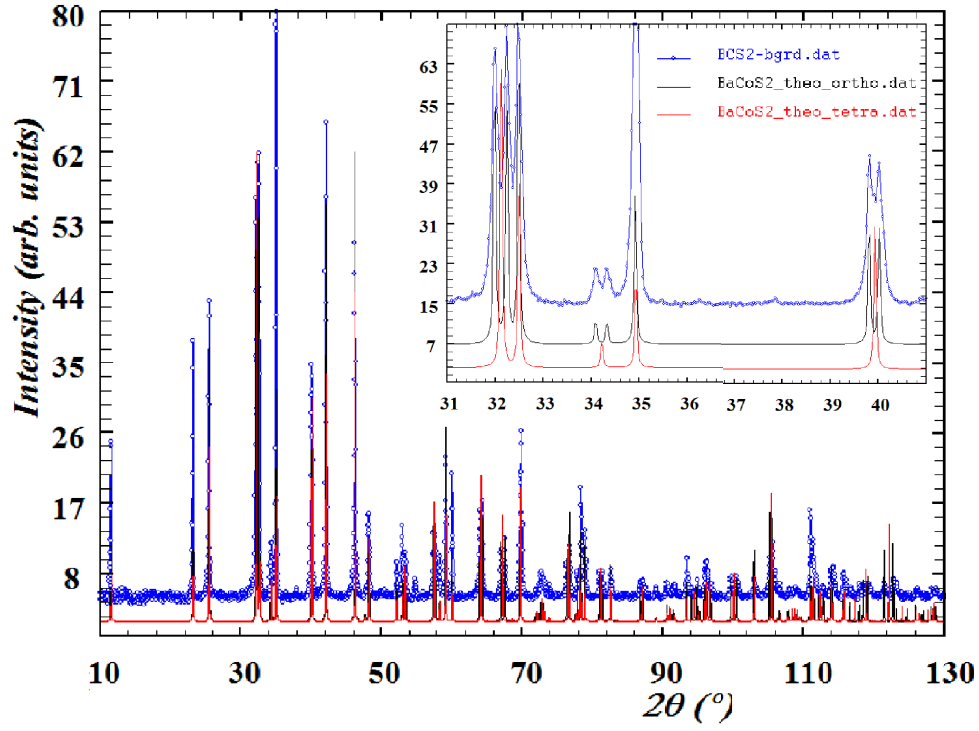


FIGURE 3.9 – Diffractogramme de poudre de BCS2 en rond bleu ($\lambda_{Co} K_{\alpha_1} = 1,789007 \text{ \AA}$) avec en insert un zoom pour $2\theta = [31; 40]$ deg.

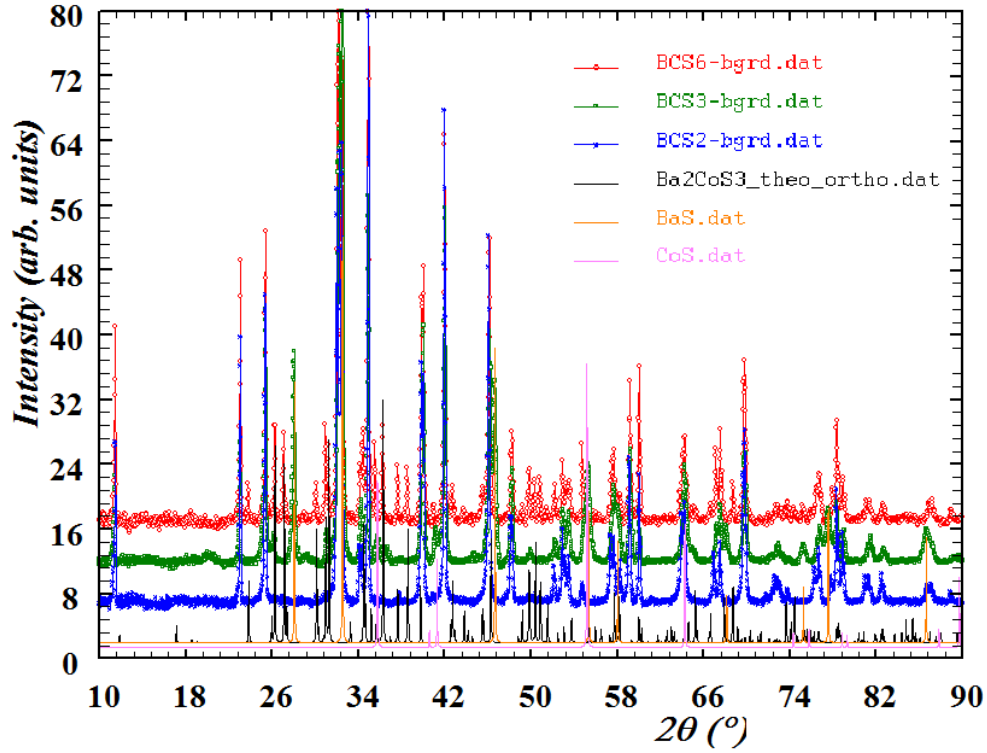


FIGURE 3.10 – Diffractogramme de poudre ($\lambda_{Co} K_{\alpha_1} = 1,789007 \text{ \AA}$) des synthèses : BCS2, BCS3 et BCS6.

par N. C. Baenziger et al. [4]. Grâce à ces observations, la trempe de l'étape 2 ne se fera pas en dessous de 900 °C, un compromis qui nous permet d'obtenir des tailles de cristaux importantes tout en évitant la formation de Ba₂CoS₃.

3.2.3 Optimisation de la croissance cristalline : étape 2

L'optimisation de la taille et de la quantité des monocristaux de BaCoS₂ a été plutôt rapide car le batch BCS3 contenait déjà quelques monocristaux de taille supérieure à 500 μm (dont deux monocristaux proches de 1 mm) en plus des polycristaux. Connaissant, grâce à l'analyse DRX sur poudre des batchs BCS4, BCS5, BCS6, la température de la trempe (900 °C), seul deux paramètres restaient à déterminer : la vitesse de refroidissement (rampe) et la température du palier.

D'une manière générale, pour obtenir des monocristaux de grande taille il faut :

- partir d'un liquide (homogène) ou être très proche du liquidus
- descendre lentement à travers le liquidus
- Éventuellement tremper pour éviter les phases secondaires

À titre d'exemple, la synthèse du batch BCS7 a été réalisée avec une température de palier légèrement supérieure à celle de BCS3 (1100 au lieu de 1050 °C) pour que le liquide soit homogène et avec une rampe lente de 1 °C/h pour que les cristaux aient le temps de croître lors du refroidissement. L'ouverture du tube de quartz de la synthèse BCS7, une fois le traitement thermique réalisé, a dévoilé un unique lingot (cf figure 1.4), duquel une centaine de monocristaux de plusieurs centaines de micromètres et plus d'une dizaines de monocristaux de l'ordre du millimètre ont été extraits. Une analyse DRX sur un monocristal de la synthèse BCS7 a été effectuée, les paramètres structuraux issus de l'affinement sont présentés dans le tableaux 3.4 ainsi que dans le tableau 3.8 qui résume les conditions de l'expérience et d'affinement cristallographique. M. C. Gelabert [21] indique qu'il existe au moins 3 polymorphes, à savoir une structure orthorhombique, une tétragonale et une monoclinique (voir détails dans le chapitre 1). La structure tétragonale, que l'on retrouve dans cette analyse sur monocristal, a aussi été mise en évidence par d'autres auteurs [67, 52, 21]. L'affinement indique que les échantillons BaCoS₂ sont non lacunaire en baryum, en cobalt et en soufre avec des paramètres quasiment identiques (moins de 0.5% d'écart) à ceux de la littérature [67, 52, 21]. Les déplacements isotropiques et anisotropiques affinés sont aussi comparables à ceux publiés.

Atome	x	y	z	U(eq)
Ba	1/4	1/4	0.69741(5)	14.5(2)
Co	1/4	1/4	0.09317(12)	17.3(3)
S1	1/4	1/4	0.3489(2)	13.4(4)
S2	1/4	3/4	0	28.9(6)

TABLEAU 3.4 – Positions atomiques affinées pour un monocristal du batch BC7 et paramètres de déplacement d'isotropie équivalents ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). Ueq est défini comme 1/3 de la trace du tenseur U_{IJ} orthogonalisé.

Toutes ces informations, récoltées entre autre grâce à l'analyse de DRX sur monocristaux, ont permis d'établir et de proposer un profil thermique (étape 2), cf. figure 3.7, pour l'optimisation des synthèses des monocristaux de BaCoS₂ avec une bonne satisfaction en termes de taille et de quantité.

3.3 $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$

3.3.1 Cycles thermiques

En utilisant les mêmes méthodes que pour la synthèse de BaCoS_2 et en modifiant les températures des cycles thermiques de synthèse nous avons pu obtenir des monocristaux de $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$ pour des taux nominaux de nickel intermédiaires : $x = 0.2, 0.22, 0.24, 0.5$ et 0.75 . La figure 3.11 détaille les cycles utilisés en fonction de x . La première étape, identique pour tous les taux de substitutions, se compose d'un palier à 1000°C et d'un refroidissement rapide. Pour la seconde étape les échantillons de composition riche en nickel ($x=0.5$ et 0.75) ont un cycle thermique proche de celui utilisé pour les synthèses stoechiométriques de BaNiS_2 . De même, pour les synthèses avec des taux de cobalt élevés, nous avons utilisé un cycle s'approchant de celui de BaCoS_2 . Les batchs résultants de ces synthèses seront désignés par la suite BCNS_x où x représente le taux **nominal** de nickel.

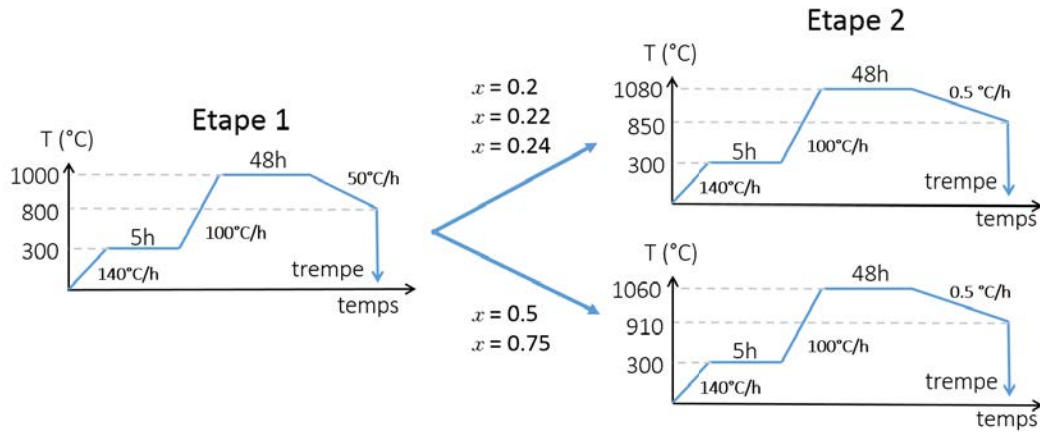


FIGURE 3.11 – Cycles thermiques utilisés pour synthétiser des polycristaux de $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$ (étape 1) puis des monocristaux de $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$ (étape 2) pour des dopages nominaux $x = 0.2, 0.22, 0.24, 0.5$ et 0.75 .

3.3.2 Étude structurale des poudres par DRX

Des analyses intermédiaires par DRX sur poudre, à la suite de la première étape de synthèse, ont été effectuées pour tous les taux de substitution x et sont présentées dans le tableau 3.5.

x	Groupe d'espace	$a = b$ (Å)	c (Å)
0.20	P4/nmm	4.5020	8.9341
0.22	P4/nmm	4.506	8.9269
0.24	P4/nmm	4.488	8.932
0.50	P4/nmm	4.4597	8.922
0.75	P4/nmm	4.448	8.912

TABLEAU 3.5 – Paramètres de maille du composé $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$ pour $x = 0.2, 0.22, 0.24, 0.5$ et 0.75 .

Les diffractogrammes des poudres analysées ici, indiquent systématiquement la présence en proportion importante ($\sim 20\%$) de précurseurs n'ayant pas réagi. Cependant la diminution des paramètres de maille lorsque x augmente, nous conforte dans l'idée que Ni^{2+} est bien substitué à Co^{2+} de rayon ionique supérieur. L'objectif final étant l'obtention de monocristaux de bonne qualité, l'analyse des diffractogrammes sur poudre n'a pas été poussée plus en avant.

3.3.3 Étude structurale des monocristaux par DRX

A la suite de la seconde étape de synthèse, des clichés de diffraction ont été enregistrés pour les monocristaux de chaque batch. L'analyse des facteurs d'occupation de chaque site a été effectuée en calculant la fraction atomique nécessaire pour remplir la densité électronique en un point donné de la carte de Fourier. Tous les facteurs d'occupation obtenus fluctuent entre 95 et 105%, ce qui indique que les sites sont occupés entièrement pour toutes les valeurs de x . Le facteur d'occupation du site métallique est calculé en fixant le ratio Co/Ni par leurs valeurs nominales. L'affinement structural ne permet pas de distinguer les densités électroniques du cobalt de celle du nickel car elles sont trop proche (un seul électron de différence). Une autre méthode a donc été utilisée pour quantifier les rapports de concentration Co/Ni de chaque composé, cette méthode est décrite dans le paragraphe suivant.

3.3.4 Analyse quantitative du rapport Ni/Co : MEB

Des analyses par MEB ont été réalisées sur plusieurs monocristaux de chaque batch et sont résumées dans le tableau 3.7. La figure 3.12 présente des spectres de quantification d'analyse dispersive en énergie (EDX) d'un monocristal prélevé dans chaque batch et permet d'observer les variations d'intensité des pics Ni/Co en fonction du dopage nominal. La micro analyse a été effectuée sur une zone rectangulaire de la surface de chaque monocristal. Pour chaque cristal, quel que soit le batch, la quantification des éléments est donnée avec un écart-type atomique inférieur à : 4 % pour le soufre, 3 % pour le nickel, le cobalt et le baryum. Ces écarts-types sont calculés en comparant chaque pic d'intensité de l'élément (déconvolué du spectre mesuré) par rapport à un calibrant de référence. Ceci indique une grande homogénéité des monocristaux synthétisés. A la différence de la DRX sur monocristaux la micro analyse X rend très bien compte du rapport de concentrations pour deux éléments chimiques proches dans le tableau périodique, dans notre cas Ni et Co. Par contre, la quantification est très imprécise pour les éléments légers, ce qui peut expliquer des taux de soufre très inférieurs à 2.

La tableau 3.7 permet de confirmer l'homogénéité de composition au sein d'un batch donné. En effet, les monocristaux synthétisés ont à quelques % près la même composition, avec un taux de substitution effectif proche du taux de substitution nominal, mais toujours inférieur de $\sim 10\%$. La composition dans la dernière colonne du tableau 3.7 est établie en considérant des taux d'occupation de chaque site cristallographique égale à 1. Les taux de Ni (et donc de Co) sont eux issus de la micro analyse.

Atome	x	y	z	U(eq)
BaCo_{0.8}Ni_{0.2}S₂				
Ba	1/4	1/4	0.69713(7)	14.5(3)
Co	1/4	1/4	0.09139(17)	16.5(4)
Ni	1/4	1/4	0.09139(17)	16.5(4)
S1	1/4	1/4	0.3470(3)	13.8(5)
S2	1/4	3/4	0	22.1(6)
BaCo_{0.78}Ni_{0.22}S₂				
Ba	1/4	1/4	0.69724(8)	16.9(3)
Co	1/4	1/4	0.09070(19)	17.7(4)
Ni	1/4	1/4	0.09070(19)	17.7(4)
S1	1/4	1/4	0.3471(3)	15.9(6)
S2	1/4	3/4	0	22.2(6))
BaCo_{0.76}Ni_{0.24}S₂				
Ba	1/4	1/4	0.69720(9)	14.5(4)
Co	1/4	1/4	0.0901(2)	15.6(5)
Ni	1/4	1/4	0.0901(2)	15.6(5)
S1	1/4	1/4	0.3471(3)	13.5(7)
S2	1/4	3/4	0	19.1(8)
BaCo_{0.5}Ni_{0.5}S₂				
Ba	1/4	1/4	0.69704(6)	13.5(3)
Co	1/4	1/4	0.08828(15)	13.5(4)
Ni	1/4	1/4	0.08828(15)	13.5(4)
S1	1/4	1/4	0.3460(3)	13.1(5)
S2	1/4	3/4	0	14.1(5)
BaCo_{0.25}Ni_{0.75}S₂				
Ba	1/4	1/4	0.69643(7)	13.6(3)
Co	1/4	1/4	0.08709(16)	13.2(4)
Ni	1/4	1/4	0.08709(16)	13.2(4)
S1	1/4	1/4	0.3456(3)	13.9(5)
S2	1/4	3/4	0	13.9(6)

TABLEAU 3.6 – Positions atomiques et paramètres de déplacement d'isotropie équivalent ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) des monocristaux BaCo_{1-x}Ni_xS₂ pour $x = 0.2, 0.22, 0.24, 0.5$ et 0.75 . U_{eq} est défini comme $1/3$ de la trace du tenseur U_{IJ} orthogonalisé.

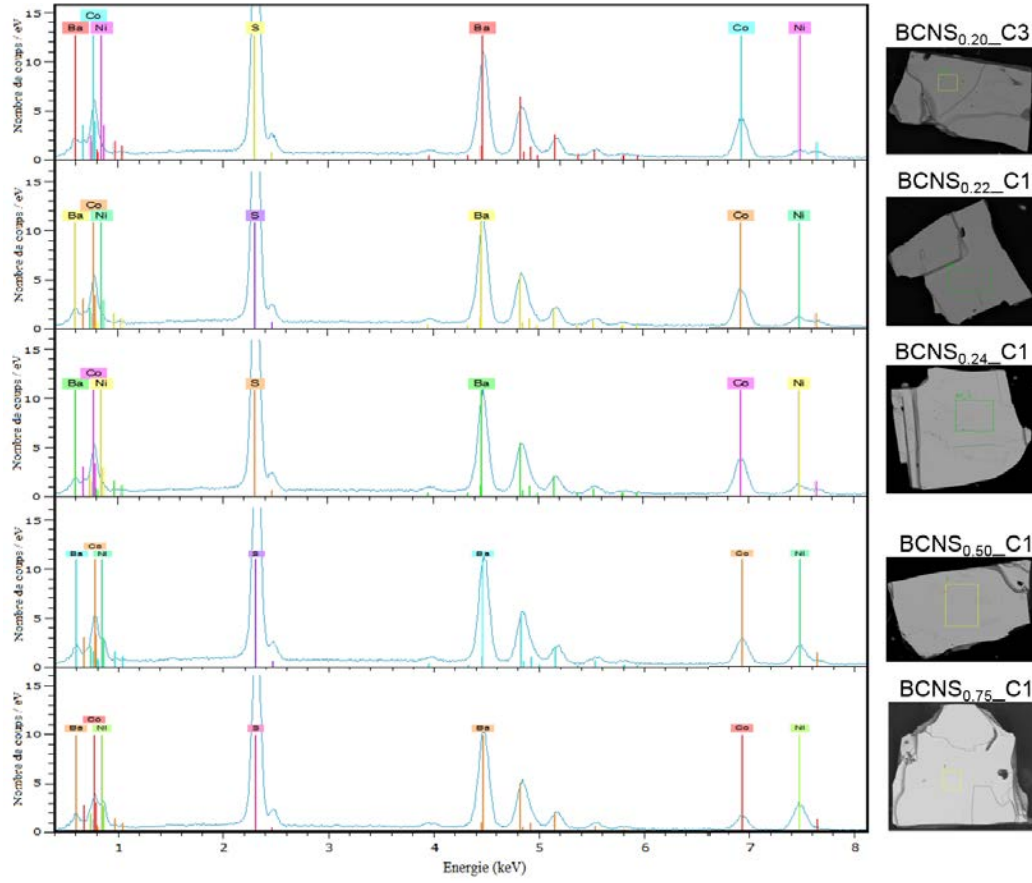


FIGURE 3.12 – Spectres de micro analyse X de monocristaux de $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$ pour $x = 0.2, 0.22, 0.24, 0.5$ et 0.75 .

	Composition MEB (% Atom.)				[Ni] + [Co] = 1				Compo. chimique
	Ba	Ni	Co	S	Ba	Ni	Co	S	
BCNS _{0.20} -C1	25.72	4.67	22.5	47.11	0.947	0.172	0.828	1.734	BaCo _{0.83} Ni _{0.17} S ₂
BCNS _{0.20} -C2	26.03	4.23	22.36	47.39	0.979	0.159	0.841	1.782	BaCo _{0.84} Ni _{0.16} S ₂
BCNS _{0.20} -C3	25.63	4.35	22.99	47.03	0.937	0.159	0.841	1.720	BaCo _{0.84} Ni _{0.16} S ₂
BCNS _{0.20} -C4	25.86	4.54	22.56	47.04	0.954	0.168	0.832	1.736	BaCo _{0.84} Ni _{0.16} S ₂
BCNS _{0.20} -C5	26.28	4.93	21.67	47.12	0.988	0.185	0.815	1.771	BaCo _{0.81} Ni _{0.19} S ₂
BCNS _{0.22} -C1	25.36	5.79	21.23	47.62	0.939	0.214	0.786	1.762	BaCo _{0.79} Ni _{0.21} S ₂
BCNS _{0.22} -C2	25.62	5.73	21.19	47.47	0.952	0.213	0.787	1.763	BaCo _{0.79} Ni _{0.21} S ₂
BCNS _{0.22} -C3	26.03	5.83	22.28	45.87	0.926	0.207	0.793	1.632	BaCo _{0.79} Ni _{0.21} S ₂
BCNS _{0.22} -C4	24.84	5.71	21.52	47.92	0.912	0.210	0.790	1.760	BaCo _{0.79} Ni _{0.21} S ₂
BCNS _{0.22} -C5	25.31	5.78	21.12	47.79	0.941	0.215	0.785	1.777	BaCo _{0.79} Ni _{0.21} S ₂
BCNS _{0.22} -C7	25.39	5.81	22.56	46.25	0.895	0.205	0.795	1.630	BaCo _{0.80} Ni _{0.20} S ₂
BCNS _{0.24} -C1	26.64	5.82	21.08	46.46	0.990	0.216	0.784	1.727	BaCo _{0.78} Ni _{0.22} S ₂
BCNS _{0.24} -C2	24.93	5.69	22.82	46.56	0.874	0.200	0.800	1.633	BaCo _{0.80} Ni _{0.20} S ₂
BCNS _{0.24} -C3	25.16	5.68	20.14	49.02	0.974	0.220	0.780	1.899	BaCo _{0.78} Ni _{0.22} S ₂
BCNS _{0.24} -C4	25.95	5.95	21.48	46.62	0.946	0.217	0.783	1.700	BaCo _{0.78} Ni _{0.22} S ₂
BCNS _{0.24} -C5	25.19	5.93	22.53	46.34	0.885	0.208	0.792	1.628	BaCo _{0.79} Ni _{0.21} S ₂
BCNS _{0.5} -C1	25.77	11.97	14.75	47.51	0.964	0.448	0.552	1.778	BaCo _{0.55} Ni _{0.45} S ₂
BCNS _{0.5} -C3	26.09	11.97	14.29	47.65	0.994	0.456	0.544	1.815	BaCo _{0.54} Ni _{0.46} S ₂
BCNS _{0.5} -C4	25.55	12.83	14.92	46.69	0.921	0.462	0.538	1.683	BaCo _{0.54} Ni _{0.46} S ₂
BCNS _{0.5} -C5	25.35	11.46	13.92	49.25	0.999	0.452	0.548	1.941	BaCo _{0.55} Ni _{0.45} S ₂
BCNS _{0.5} -C6	25.24	12.11	14.86	47.78	0.936	0.449	0.551	1.772	BaCo _{0.55} Ni _{0.45} S ₂
BCNS _{0.5} -C7	24.86	12.23	15.29	47.62	0.903	0.444	0.556	1.730	BaCo _{0.56} Ni _{0.44} S ₂
BCNS _{0.5} -C8	25.59	12.26	14.66	47.49	0.951	0.455	0.545	1.764	BaCo _{0.54} Ni _{0.46} S ₂
BCNS _{0.75} -C1	26.76	18.06	8.57	46.62	1.005	0.678	0.322	1.751	BaCo _{0.32} Ni _{0.68} S ₂
BCNS _{0.75} -C2	26.4	18.16	8.77	46.67	0.980	0.674	0.326	1.733	BaCo _{0.33} Ni _{0.67} S ₂
BCNS _{0.75} -C3	25.84	17.8	7.82	48.54	1.009	0.695	0.305	1.895	BaCo _{0.31} Ni _{0.69} S ₂

TABLEAU 3.7 – Tableau récapitulatif des spectres de quantification EDX de monocristaux de BaCo_{1-x}Ni_xS₂.

3.4 Conclusion

Les monocristaux synthétisés dans le cadre de cette thèse sont homogènes en composition, non lacunaires et de bonne qualité, en particulier les monocristaux BaNiS_2 . Le tableau 3.8 résume les résultats principaux obtenus par DRX sur les monocristaux de composition $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$. La structure tétragonale est proposée pour tous les dopages du système $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$. En effet c'est dans le modèle d'affinement utilisant cette structure que les valeurs de R_1 sont les plus petites, inférieures à 3%. Ce résultat va dans le sens de l'étude sur les lacunes de soufre réalisée dans $\text{BaCoS}_{2-\delta}$ [21], étude discutée dans le chapitre 1, et qui indique qu'une phase tétragonale est possible pour l'ensemble des valeurs x si le système $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$ est non lacunaire en soufre.

Avec les données de DRX sur poudre et sur monocristaux, nous pouvons comparer les paramètres de maille de tous nos échantillons synthétisés avec les valeurs de la littérature (voir tableau 3.9 et figure 3.13). Les valeurs de la littérature proviennent des travaux de : N. C. Baenziger [4], G. J. Snyder [67], N. C. Gelabert [21], F. Mezzadri [52], K. Kodama [34], I. E. Grey [25].

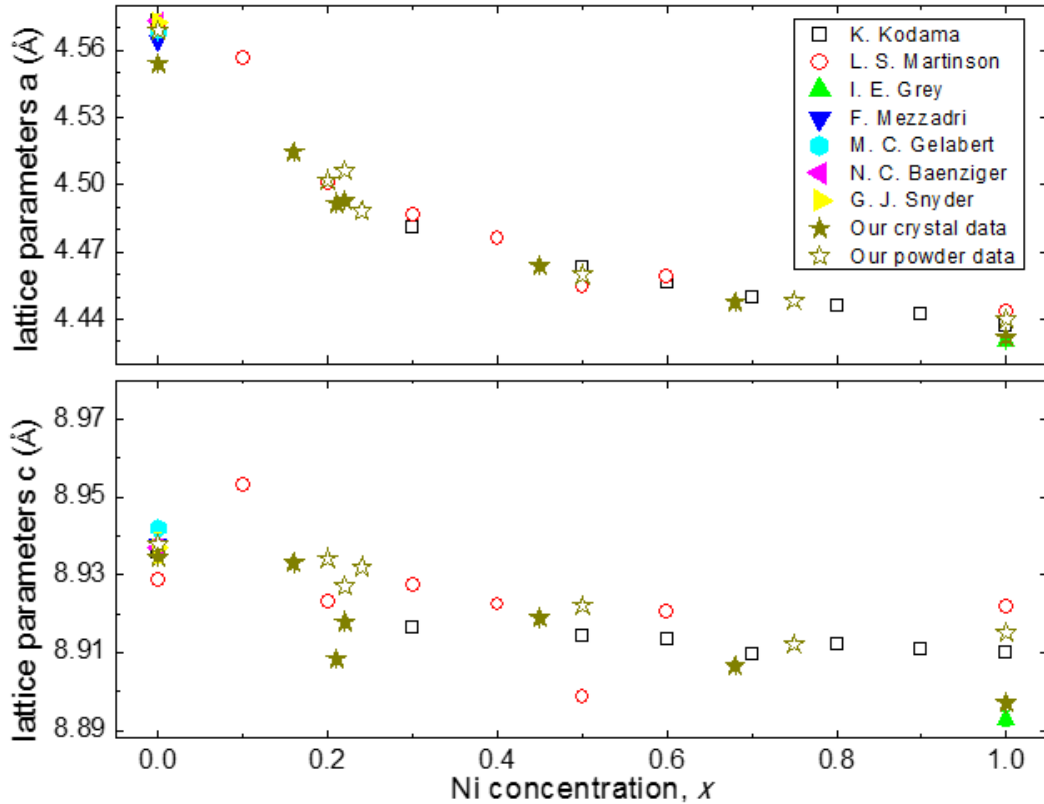


FIGURE 3.13 – Récapitulatif des paramètres de maille du système $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$ dans la structure tétragonale. Les formes pleines et creuses correspondent à des études par DRX sur monocristaux et sur poudres, respectivement. Les valeurs de x de nos échantillons polycristallins sont nominales.

Comme montré par la figure 3.13, des paramètres de maille déterminés pour nos échantillons sont en accord avec ceux de la littérature. Que ce soit en DRX sur poudre ou sur monocristaux, l'évolution des paramètres de maille est significativement identique. Le paramètre de maille a augmente fortement et progressivement quand la concentration x de nickel décroît (variation de $\sim 3\%$). Comparativement le paramètre de maille c reste quasi-

ment constant (variation inférieure à 0.5%). La substitution du nickel par le cobalt semble augmenter la surface de la base carré de la pyramidale de soufre sans pour autant modifier la position absolue du soufre apical. L'augmentation du paramètre a , semble normale car le rayon ionique du Co^{2+} (0.67 Å en coordinence V) est plus important que celui du Ni^{2+} (0.63 Å en coordinence V). Pour la suite, il a été intéressant de tracer les distances métal-soufre apical (M-S1) et métal-soufre planaire (M-S2), cf. figure 3.14. En effet, ces distances jouent très probablement un rôle important au niveau de la TMI du système $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$.

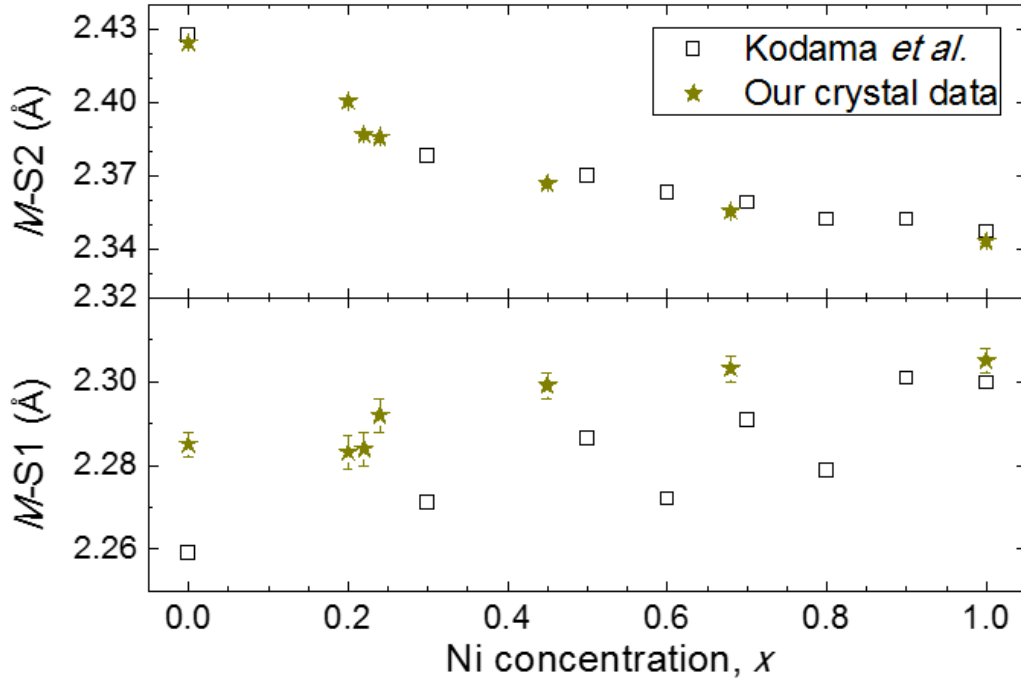


FIGURE 3.14 – Comparaison des distances M-S2 (en haut) et M-S1 (en bas) en fonction de la concentration x . Les résultats de Kodama *et al.* sont obtenus à partir d'analyses sur poudres [34]. Nos données proviennent de l'analyse sur les monocristaux.

Nous constatons, autant sur les données de poudre que de monocristaux, que lorsque la concentration x en nickel augmente, les distances M-S1 et M-S2 tendent à se rapprocher vers une valeur commune rendant le système plus isotrope. Cette idée est confortée par la figure 3.15 représentant le rapport M-S1/M-S2 en fonction de x . Ce rapport augmente de façon continue pour une variation totale de $\sim 4\%$ entre BaCoS_2 et BaNiS_2 . Le métal se rapproche de la base pyramidale de soufres et donc du plan actif électroniquement. Le recouvrement et l'hybridation des orbitales $3d_{x^2-y^2}$ et $3d_{xy}$ du métal avec les orbitales p du soufre vont être plus important. Une évolution du système vers un état plus métallique est attendue selon le modèle de Mott.

Lorsque x augmente, le champ cristallin du système se rapproche d'un champ cristallin pyramidal à base carrée avec le métal dans le plan, (voir l'illustration du champ cristallin au chapitre 1 en figure 1.16). Nous nous attendons donc à ce que la hiérarchie et l'occupation des niveaux d'énergie évoluent vers une configuration électronique proche de $(d_{xz}/d_{yz})^2$, $(d_{xy})^2$, $(d_{z^2})^1$, $(d_{x^2-y^2})^1$ pour le composé BaNiS_2 .

Pour conclure ce chapitre, des monocristaux de $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$ de taille suffisante pour

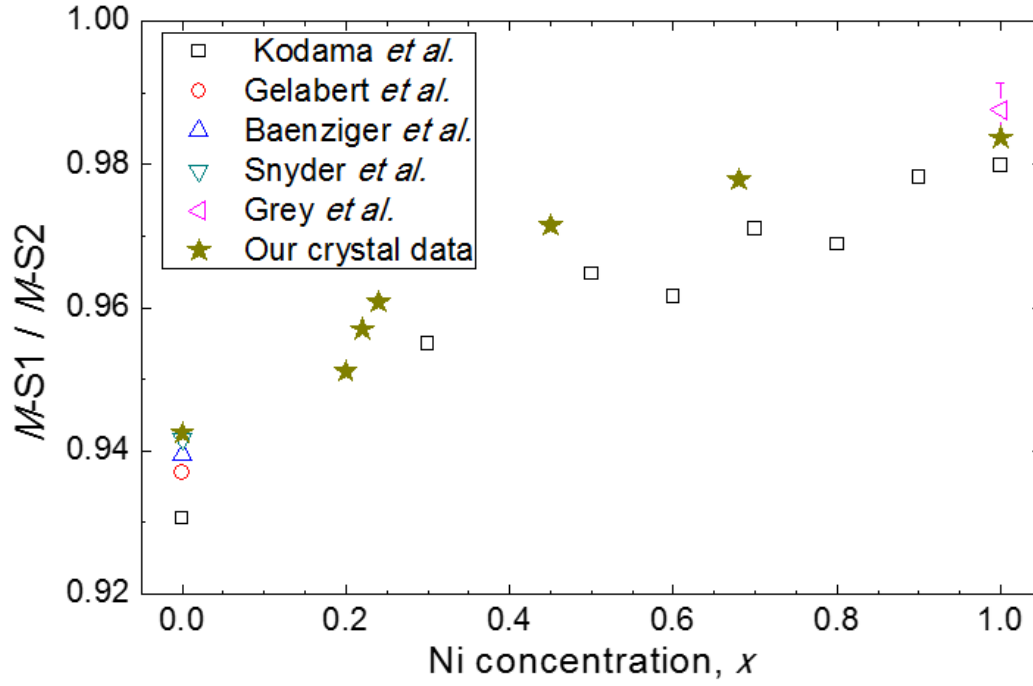


FIGURE 3.15 – Comparaison du rapport des distances M-S1/M-S2 en fonction de x pris dans la littérature [34, 21, 4, 67, 21] et obtenus par notre analyse sur monocristaux.

être mesurés et de bonne qualité ont pu être synthétisés, ceci pour plusieurs valeurs de x couvrant l'ensemble du diagramme de phase. Une caractérisation structurale par DRX sur monocristaux a pu être effectuée pour la première fois pour des compositions intermédiaires. Les variations des paramètres de maille en fonction de x sont en accord avec les données de la littérature. De plus, après de nombreuses tentatives, des monocristaux de BaNiS₂ de très haute qualité ont été obtenus. La suite de l'étude explicitée dans cette thèse se focalise sur les mesures physiques de monocristaux de cette composition.

	BaCoS ₂	BaNiS ₂	BaCo _{0.8} Ni _{0.2} S ₂	BaCo _{0.78} Ni _{0.22} S ₂	BaCo _{0.76} Ni _{0.24} S ₂	BaCo _{0.78} Ni _{0.22} S ₂	BaCo _{0.76} Ni _{0.24} S ₂
Formula weight (mg)	260.39	260.17	260.35	260.34	260.34	260.28	260.23
Temperature (K)	293	293	293	293	293	293	293
Crystal system	tetragonal	tetragonal	tetragonal	tetragonal	tetragonal	tetragonal	tetragonal
Space group	P4/nmm	P4/nmm	P4/nmm	P4/nmm	P4/nmm	P4/nmm	P4/nmm
a (Å)	4.55400(16)	4.43172(16)	4.51448(14)	4.49162(11)	4.4927(2)	4.4635(2)	4.44760(10)
b (Å)	4.55400(16)	4.43172(16)	4.51448(14)	4.49162(11)	4.4927(2)	4.4635(2)	4.44760(10)
c (Å)	8.9343(5)	8.8969(5)	8.9329(8)	8.9083(4)	8.9178(6)	8.9188(7)	8.9064(3)
α (°)	90.00	90.00	90.00	90.00	90.00	90.00	90.00
β (°)	90.00	90.00	90.00	90.00	90.00	90.00	90.00
γ (°)	90.00	90.00	90.00	90.00	90.00	90.00	90.00
Volume (Å ³)	185.287(14)	174.736(14)	182.058(18)	179.722(10)	180.001(18)	177.68(2)	176.179(10)
Z	2	2	2	2	2	2	2
ρ_{calc} (g.cm ⁻³)	4.667	4.945	4.749	4.811	4.803	4.865	4.905
μ (mm ⁻¹)	15.893	17.494	16.298	16.522	16.509	16.888	17.192
F(000)	230.0	232	230.0	230.0	230	231.0	232.0
Crystal size (μ m ³)	289 \times 139 \times 123	403 \times 370 \times 103	267 \times 247 \times 39	351 \times 247 \times 85	453 \times 246 \times 126	524 \times 259 \times 78	282 \times 241 \times 37
2 θ range	9.12 to 55.36(°)	9.16 to 52.26(°)	9.12 to 51.16(°)	9.16 to 52.6(°)	9.14 to 51.36(°)	9.14 to 55.59(°)	9.15 to 55.52(°)
Index ranges	-5 \leq h \leq 5 -5 \leq k \leq 5 -11 \leq l \leq 11	-5 \leq h \leq 5 -5 \leq k \leq 5 -11 \leq l \leq 10	-5 \leq h \leq 5 -5 \leq k \leq 5 -10 \leq l \leq 9	-5 \leq h \leq 5 -5 \leq k \leq 5 -11 \leq l \leq 10	-5 \leq h \leq 5 -5 \leq k \leq 5 -10 \leq l \leq 10	-5 \leq h \leq 3 -4 \leq k \leq 5 -10 \leq l \leq 11	-5 \leq h \leq 5 -5 \leq k \leq 5 -11 \leq l \leq 11
Reflections collected	2300	923	778	1194	915	969	2289
Independent	155 [R _{int} = 0.0375,	132 [R _{int} = 0.0279,	129 [R _{int} = 0.0202,	136 [R _{int} = 0.0359,	128 [R _{int} = 0.0341,	146 [R _{int} = 0.0312,	151 [R _{int} = 0.0467,
reflections	R _{sigma} = 0.0148]	R _{sigma} = 0.0144]	R _{sigma} = 0.0162]	R _{sigma} = 0.0157]	R _{sigma} = 0.0216]	R _{sigma} = 0.0183]	R _{sigma} = 0.0170]
Data/restr./param.	155/0/13	132/0/13	129/0/13	136/0/13	128/0/13	146/0/13	151/0/13
Goodness-of-fit on F ²	1.319	1.280	1.254	1.318	1.332	1.131	1.183
Final R [I > 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0150	R ₁ = 0.0191	R ₁ = 0.0182	R ₁ = 0.0171	R ₁ = 0.02307	R ₁ = 0.0197	R ₁ = 0.0222
Final R [all data]	wR ₂ = 0.0369	wR ₂ = 0.0464	wR ₂ = 0.0448	wR ₂ = 0.0428	wR ₂ = 0.0497	wR ₂ = 0.0448	wR ₂ = 0.0517
Largest diff. peak	R ₁ = 0.0154	R ₁ = 0.0194	R ₁ = 0.0187	R ₁ = 0.0197	R ₁ = 0.0242	R ₁ = 0.0215	R ₁ = 0.0235
(hole/e Å ⁻³)	wR ₂ = 0.0373	wR ₂ = 0.0466	wR ₂ = 0.0453	wR ₂ = 0.0443	wR ₂ = 0.0501	wR ₂ = 0.046	wR ₂ = 0.0529
	0.56/-0.67	0.80/-1.33	0.68/-0.80	0.48/-0.57	0.78/-1.32	0.85/-1.26	0.95/-1.69

TABLEAU 3.8 – Tableau récapitulatif des données cristallographiques de plusieurs composés BaCo_{1-x}Ni_xS₂.

x	Mesures	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Réf. publication	Groupe d'espace	R (%)
0	cristal	4.573(3)	4.570(2)	8.937(2)	M. C. Baenziger	P 1 2/n 1	2.11
0	cristal	6.4413(3)	6.4926(3)	8.9406(4)	G. J. Snyder	C m m a	4.64
0	cristal	4.568(1)	4.568(1)	8.942(2)	N. C. Gelabert	P 4/n m m	2.5
0	cristal	4.564(1)	4.564(1)	8.938(1)	F. Mezzadri	P 4/n m m	1.43
0	Poudre	4.5733(1)	4.5641(3)	8.9357(4)	K. Kodama	P 1 2/c 1	3.4
0.3	Poudre	4.4808(2)	4.4808(2)	8.9164(5)	K. Kodama	P 4/n m m	3.5
0.5	Poudre	4.4633(2)	4.4633(2)	8.9141(4)	K. Kodama	P 4/n m m	2.6
0.6	Poudre	4.4564(1)	4.4564(1)	8.9135(3)	K. Kodama	P 4/n m m	2.3
0.7	Poudre	4.4494(1)	4.4494(1)	8.9097(3)	K. Kodama	P 4/n m m	2.3
0.8	Poudre	4.4457(1)	4.4457(1)	8.9120(3)	K. Kodama	P 4/n m m	1.8
0.9	Poudre	4.4419(1)	4.4419(1)	8.9106(3)	K. Kodama	P 4/n m m	2.3
1	Poudre	4.4373(1)	4.4373(1)	8.9099(3)	K. Kodama	P 4/n m m	2.3
1	cristal	4.430(1)	4.430(1)	8.893(2)	I. E. Grey	P 4/n m m	3.5

TABLEAU 3.9 – Tableau récapitulatif des paramètres de maille précédemment publiés sur le système $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$.

"The truth may be out there, but lies are inside your head."

Terry Pratchett

Chapitre 4

La structure électronique de BaNiS₂ – partie I

Ce chapitre présente la première étude expérimentale de la structure électronique de BaNiS₂ obtenue par des mesures de Spectroscopie de PhotoÉmission Résolue en Angle (ARPES). Ces résultats expérimentaux ont été comparés à des calculs de bandes obtenus par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans l'Approximation des Gradients Généralisés (GGA). Hors les calculs DFT sous-estime habituellement l'effet des corrélations électroniques, enfin de les prendre en compte un terme de répulsion locale d'Hubbard U a été ajouté dans les calculs de bande (DFT + U) présentés ci-dessous. Ces calculs prennent aussi en compte les effets relativistes liés au couplage spin-orbite (SO). Les notions de base de la DFT et des approximations effectuées dans le cadre des Gradients Généralisés seront rappelées dans la première partie de ce chapitre. Dans la seconde partie, la structure électronique de BaNiS₂ sera présentée sous la forme d'un article intitulé "Very large spin-orbit and Rashba couplings in BaNiS₂ bulk metal". Enfin, un bilan des principaux résultats est réalisé en dernière partie.

4.1 Calculs de bandes : Théorie de la fonctionnelle de la densité

Cette introduction vulgarisée de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) s'appuie principalement sur les ouvrages [8, 57]. Le but est d'explicitier les différentes approximations réalisées dans les calculs de bandes, plus particulièrement dans l'Approximation de la Densité Local (LDA) et dans l'Approximation du Gradient Généralisé (GGA).

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, on considère que le mouvement des noyaux est négligeable devant le mouvement des électrons. En conséquence la fonction d'onde totale peut être découplée en une fonction d'onde des noyaux et une fonction d'onde des électrons. Dans la suite, on considérera uniquement l'équation de Schrödinger électronique. Elle contient $3N$ paramètres, où N est le nombre d'électrons dans le système, et peut se mettre sous la forme :

$$\hat{H}|\psi\rangle = [\hat{T} + \hat{V} + \hat{U}]|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (4.1)$$

Où \hat{H} est l'hamiltonien, ψ la fonction d'onde, \hat{T} l'opérateur d'énergie cinétique des électrons, \hat{V} le potentiel d'énergie externe due aux charges positives des noyaux ressentie

par les électrons et \widehat{U} le potentiel d'interaction électron-électron.

Les théorèmes de P. Hohenberg et W. Kohn montrent que l'énergie apparait comme étant une fonctionnelle de la densité électronique et que la densité électronique de l'état fondamental permet de déterminer toutes les propriétés du système. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) se base principalement sur ces théorèmes. Cette méthode de calcul permet de remplacer la fonction d'onde du système par sa densité électronique, simplifiant de $3N$ à 3 les variables du calcul. Le but étant de trouver la densité électronique qui minimise l'énergie totale du système représentant l'état le plus stable et donc le plus favorable. Cependant, aucune résolution numérique n'aurait été possible sans le théorème de W. Kohn et L. Sham [36]. Ce théorème permet de remplacer un système d'électrons à N corps en interaction dans un potentiel statique externe, intraitable analytiquement, par un problème d'électrons indépendants se déplaçant dans un potentiel effectif $\widehat{V}_s = \widehat{V} + \widehat{V}_{Hartree} + \widehat{V}_{XC}$. Où $\widehat{V}_{XC} = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho}$ est le potentiel d'échange-corrélation qui représente les interactions entre tous les électrons. Ce potentiel n'étant pas connu il nécessite d'être approximé. Plusieurs approximations existent, deux seulement seront explicitées ci-dessous :

L'Approximation de la Densité électronique Local uniforme (LDA), utilisée dans les précédents calculs de la structure de bande dans BaNiS₂ et BaCoS₂ [49, 27] :

$$E_{XC}^{LDA}[n] = \int \epsilon_{XC}(n)n(\vec{r})d^3r \quad (4.2)$$

L'Approximation des Gradients Généralisés (GGA), utilisée dans le cadre de cette thèse sur BaNiS₂ où le terme de potentiel d'échange-corrélation est une fonctionnelle de la densité électronique et de son gradient :

$$E_{XC}^{GGA}[n] = \int \epsilon_{XC}(n, \vec{\nabla} n)n(\vec{r})d^3r \quad (4.3)$$

Finalement, les nombreuses approximations présentées ci-dessus à partir de l'équation de Schrödinger multi-électroniques 4.1 permettent d'aboutir à une équation mono-électronique, appelée équation de Kohn-Sham présentée ci-dessous. Celle-ci est résoluble numériquement par un processus itératif.

$$[\widehat{T} + \widehat{V} + \widehat{V}_{Hartree} + \widehat{V}_{XC}]\phi_i(r) = \epsilon_i\phi_i(r) \quad (4.4)$$

Il est possible de prendre en compte les effets relativistes qui sont liés au spin par un terme correctif dû au couplage spin-orbite :

$$\widehat{V}_{SO} = \frac{\vec{\sigma}(\nabla V)}{4m_e^2c^2} \quad (4.5)$$

Où $\vec{\sigma}$ représente le vecteur des matrices de Pauli et c la célérité de la lumière. Ces effets relativistes croissent avec le numéro atomique Z , ils sont généralement négligeables lorsque $Z < 30$ et donc pour les métaux de transition ayant des orbitales $3d$.

4.2 Article : "Very large spin-orbit and Rashba couplings in BaNiS₂ bulk metal"

Les mesures de Spectroscopie de PhotoÉmission Résolue en Angle (APRES), effectuées avec l'équipe de Marino Marsi du Laboratoire de Physique des Solides (LPS) d'Orsay, ont permis de dévoiler la structure électronique de BaNiS₂. Le monocristal utilisé pour cette étude provient du batch BNS9, il a été clivé *in situ* à basse température dans le plan **ab**. Cette étude a été réalisée sur la Beamline BaDElPh au synchrotron de Trieste à une énergie de photon incident de 26 eV en photons polarisés. Ces résultats ont été comparés à des calculs DFT *ab initio* effectués par M. Casula, théoricien à l'IMPMC. Ces calculs, plus détaillés que ceux précédemment reportés dans la littérature effectués en LDA [49, 27], utilisent la GGA sans négliger le terme correctif dû au spin-orbite et incluent de plus le potentiel de répulsion locale d'Hubbard U .

L'ensemble des résultats présentés dans l'article ci-après peuvent se décomposer en trois parties : (i) Une discussion des effets des corrélations simulées par U au niveau de la structure de bandes calculée. (ii) Une étude sur le caractère orbitalaire des bandes. (iii) Une comparaison entre la dispersion des bandes réalisée dans les directions ΓM et ΓX avec des calculs GGA incluant le terme correctif dû au couplage SO et réalisés à $U = 0$ et 3 eV. En conclusion de l'article nous effectuerons une comparaison, entre les surfaces de Fermi obtenues par les calculs DFT en GGA + SO à $U = 0$ et 3 eV et celles obtenues expérimentalement.

Very large spin-orbit and Rashba couplings in BaNiS₂ bulk metal

D. Santos-Cottin,^{1,*} G. Lantz,² M. Casula,¹ E.
Papalazarou,² M. Marsi,² Y. Klein,¹ and Andrea Gauzzi¹

¹*Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC),
CNRS UMR 7590, Université Pierre et Marie Curie,
4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05*

²*Laboratoire de Physique des Solides,
Université de Paris Sud and CNRS, 91405 Orsay, France*

(Dated: June 4, 2015)

Abstract

We investigated the *in plane* electronic structure of the two-dimensional correlated metal BaNiS₂ by means of soft x-ray Angular Resolved Photoemission Spectroscopy on high-quality single crystals. In agreement with Density Functional Theory calculations that include a U repulsion term, the data show a significant band renormalization due to electronic correlations and unusually large relativistic effects, most notably a $\Delta_{SO} \sim 50$ meV spin-orbit splitting of the d_{xz}/d_{yz} band at Γ and an equally large Rashba splitting of the $d_{z^2}/d_{x^2-y^2}$ band predicted at X should be experimentally visible upon slight electron doping. These effects are explained by the large out-of-plane dipolar crystal field, E_z , created by the apical sulfur ion in the pyramidal coordination of the Ni ion and suggest the existence of bulk topological phases in the insulating parent compound BaCoS₂.

PACS numbers

Understanding the metal-insulator transition (MIT) driven by electronic correlations (Mott transition) remains a challenge in many-body physics. One difficulty is that, in most real systems, the electronic degrees of freedom are coupled to those of the lattice or to disorder. For example, in prototype Mott systems, such as VO_2 or BaVS_3 ¹, the MIT is concomitant to a dimerisation of the V ions; in cuprate² and pnictide³ superconductors, chemical disorder or latent lattice instabilities affect the properties of the metallic phase. By virtue of the high symmetry of its crystal structure (see Fig. 1 and^{4,5}), in $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$ no structural distortions occur at the MIT controlled by the substitution level, x ⁶⁻⁸. Thus, this system appears to be an ideal playground for studying the MIT as a function of electronic doping for an ideal square lattice of d electrons. In addition, due to the moderately ionic (Co,Ni)-S bonds, correlation effects are expected to be significant but smaller than in oxides and a combined *ab initio* study within the Density Functional Theory is promising. In past years, the MIT of $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$ has attracted interest owing to a doping-induced MIT at $x_{cr}=0.22$ near an antiferromagnetic/paramagnetic transition, one similar to cuprate, pnictide^{9,10} and heavy-fermion superconductors. In $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$, the challenge arises from the multiband characteristics of the electronic structure. Similar to the case of BaVS_3 (ref), the occupation number of the d orbitals in $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$ is expected to depend upon the interplay of the crystal field splitting of the d manifold in pyramidal symmetry, electronic correlations and doping, x . This essential aspect for the explanation of the MIT remains to be investigated, as the electronic structure has been little studied experimentally and available data are limited to the region of the electronic phase diagram near the MIT at x_{cr} ¹¹. Moreover, previous calculations of the electronic structure of BaNiS_2 were performed only within the frame of Density Functional Theory in the Local Density Approximation (DFT-LDA) without taking into account the Coulomb repulsion term, U ,¹²⁻¹⁵, which is a crucial control parameter of the MIT.

Here, we address the above points by investigating experimentally and theoretically the electronic structure of metallic BaNiS_2 . A precise knowledge of this phase is a prerequisite for the understanding the MIT, for this phase is the metallic phase precursor of the MIT. In addition, it presents the advantage of being free from any disorder caused by chemical substitutions. We successfully measured high-quality angular resolved photoemission (ARPES) spectra on high-purity single crystals, which gives a complete description of the electronic structure. A comparison of the data with detailed *ab initio* DFT calculations that include

the U term shows significant electronic correlations and surprisingly large spin-orbit and Rashba couplings arising from the peculiar non-symmorphic crystal symmetry.

Millimeter-size BaNiS_2 single crystals were synthesized by a self-flux method, as described elsewhere¹⁶. The crystalline quality, chemical composition and amount of impurities were checked by means of single crystal x-ray diffraction, energy dispersive x-ray analysis and resistivity measurements. An indication of the amount of impurities is given by the residual resistivity ratio, RRR . In the crystals selected for the present ARPES study we obtained RRR values in the 12-15 range, to be compared to the values of ~ 4 reported previously. The ARPES experiment was carried out at the BaDElPh beamline of the Elettra synchrotron in Trieste, Italy, on crystals freshly cleaved *in situ* within the ab -plane and measured at 100 K in ultra-high vacuum, at pressures of 10^{-11} mbar or better. The incident photon energy was $h\nu = 26$ eV with a $\Delta\epsilon = 5$ meV energy resolution. To determine the parity of the bands, the experiment was performed by using photon polarizations within (p) and perpendicular to (s) the scattering plane, as described elsewhere¹⁷. In our geometry, the p polarization forms an angle of 45° with the ab -plane, whilst the s polarization is parallel to this plane, as shown in fig. 3. The *ab initio* calculations of the electronic structure were performed within the DFT-GGA+ U approximation by using the Quantum ESPRESSO package. The Coulomb repulsion term U was varied in the 0-5 eV range, a realistic values according to previous x-ray absorption studies in $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$ ¹⁸.

We first recall the salient features of the electronic structure calculated within a simple GGA-DFT scheme for $U=0$. In fig. 1b-c, we report the calculated Fermi surface, band structure and density of states (DOS). The results presented here are in agreement with previous LDA calculations^{12,13}. The relevant bands at the Fermi surface are the following: (i) two electron-like B_1 and B_2 bands, degenerate along $XM(RA)$ and non degenerate along ΓX and ΓZ ; (ii) a hole-like B_3 band at Γ ; (iii) two B_6 and B_5 electron-like bands with a strong linear dispersion along $\Gamma M(ZA)$ and weakly dispersed along k_z cross almost exactly at the Fermi energy, E_F , between Γ and M or (between Z and A). The resulting Fermi surface consists of the following five sheets. The B_1 band forms a 3D electron pocket centered at Z (S_2). Because of the significant k_z dispersion of the bands, upon moving from Z to Γ , this pocket is replaced by a 3D hole pocket formed by the B_3 band centered at Γ (S_1). The shape of the latter pocket is similar to a carambola fruit with four edges. The B_1 and B_2 bands form a strongly modulated cylinder-shaped sheet along XR (S_3). Finally, the

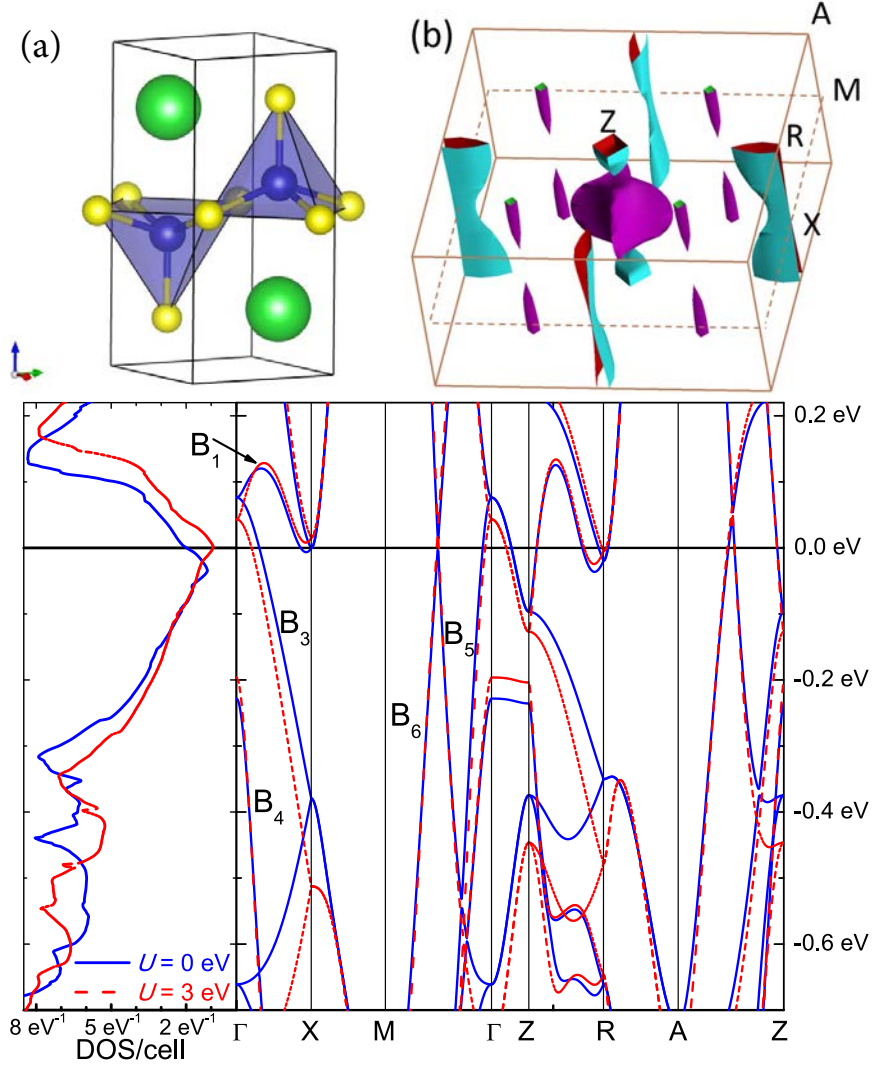


FIG. 1: (color online). (a) Tetragonal crystal structure of BaNiS₂. (b) Calculated Fermi surface for $U=0$. (c) Band structure and density of states for $U=0$ (blue lines) and $U = 3$ eV (red lines).

linearly dispersed B₆ and B₅ bands form a Dirac cone which originates almost exactly at E_F at $k_z=0$ (S₄). The modest size of the above pockets lead to semimetallic properties with a pronounced dip of the DOS at E_F . It is therefore expected that such a small DOS should enhance electronic correlations.

In order to analyze the effects of U , in Fig. 1c we also show the band structure and the DOS calculated for 3 eV. The main change induced by U is a ~ 30 meV shift of the B₃ band towards lower energies along ΓX and ΓZ . The band is not affected along ΓM , nor are the other four bands in any region of the Brillouin zone, except the B₁ band which also shifts towards lower energies near Γ , for B₁ and B₃ are degenerate in this point. As a

result, the Fermi surface displays the following changes: (i) the hole pocket centered at Γ , shrinks; (ii) the electron pocket centered at Z grows mainly along the ZA -direction; (iii) the cylinder-shaped sheet along XR becomes a 3D pocket elongated along k_z ; (iv) the section of the Dirac-like cone increases. In order to analyze these changes and compare them to the experimental data, in fig. 2 we draw the orbital character of the bands. We use a reference system for the NiS_5 pyramids where the x and y axis point towards the planar sulfur atoms and the z -axis points towards the apical sulfur atom. Note that all d orbitals, except the low-lying xy one, contribute significantly to the density of states at E_F and hybridize strongly with the p orbitals of the sulfur atoms. The bands labeled as B_1 , B_2 , B_3 , B_6 and B_5 in fig. 1c have predominant $d_{x^2-y^2}$, $d_{x^2-y^2}$, d_{xz}/d_{yz} , d_{z^2} and $d_{x^2-y^2}$ character, respectively. Thus, the aforementioned B_6 and B_5 bands crossing at E_F between Γ and M are symmetry-protected because of the orthogonality of the $d_{x^2-y^2}$ and d_{z^2} states.

These predictions are confirmed semi-quantitatively by the ARPES data. Fig. 3 shows the experimental bands in the $k_x k_y$ - plane for both p and s polarizations. Due to the different parity of the d orbitals with respect to the scattering plane and consistently with the orbital character of the bands shown in fig. 2, the d_{z^2} state is experimentally observed only in the p polarization whilst $d_{x^2-y^2}$ state could be observed in p polarization along ΓX and s polarization along ΓM . The d_{yz} and d_{xz} states - degenerate along $\Gamma(Z)$ - $M(A)$ - are observed in both polarizations.

For a precise comparison between experimental and calculated bands, in fig. 4 we have merged the two polarized band structures and plotted the result with the band structure calculated for $U = 0$ or $U = 3$ eV. As opposed to the results of figure 1, SO interaction has been considered here. In the absence of any indication of the k_z -value probed in the ARPES experiment, we shown the calculations for $k_z = 0$ and $k_z = \pi/c$. Note the excellent agreement for $k_z = \pi/c$ and for $U = 3$ eV. The inclusion of a U term is important especially to match the position and the dispersion of the B_3 band along the ZR direction. Now, we will considered only $k_z = \pi/c$ on the ARPES measurements. The inclusion of a spin-orbit coupling turns out to be also necessary to account for a large $\Delta_{SO} \sim 50$ meV splitting of the B_1 and B_3 bands at $\Gamma(Z)$. Note in fig. 2 that the calculations without this coupling predict the degeneracy of these bands along ΓZ .

The observation of $\Delta_{SO} \sim 50$ meV large spin-orbit splitting in a $3d$ metal compound without large Z -value elements is very surprising, as one order of magnitude smaller values

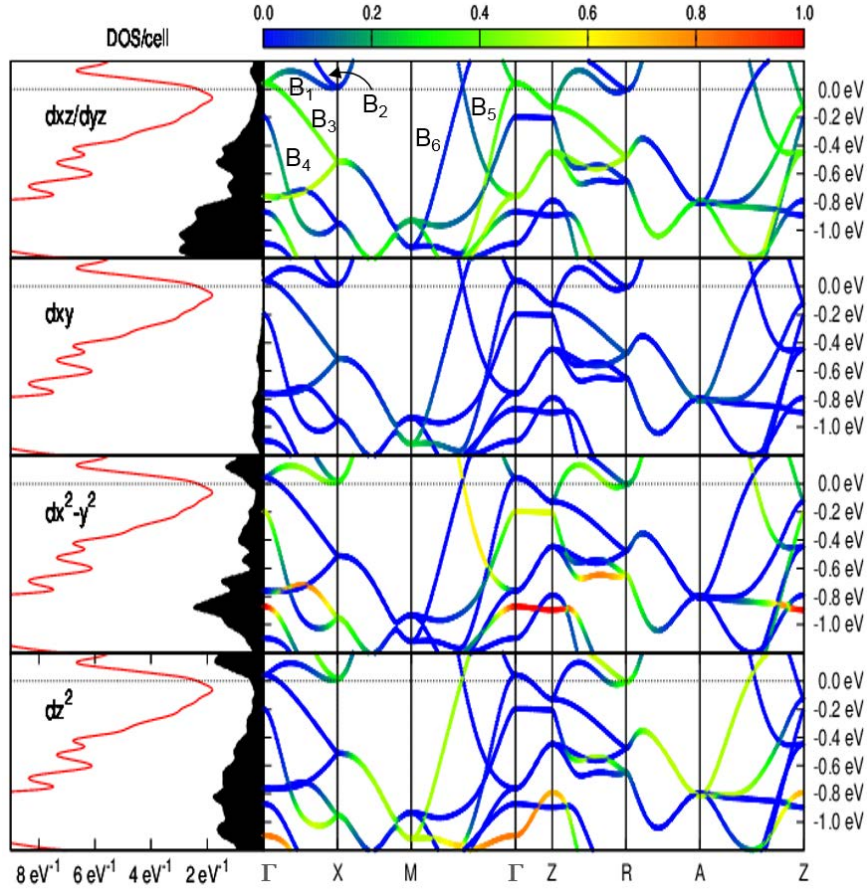


FIG. 2: Bands and density of states projected onto the different $3d$ orbitals of Ni calculated for $U=3$ eV. The false colors give a measure of the d orbital character of each band. Dotted lines indicate the Fermi level. These calculations do not include spin-orbit coupling (see fig. 4)

are typically observed in compounds with comparable Z -values, in agreement with atomic-like calculations. By recalling that the size of the spin-orbit splitting scales with the electric field probed by the electron, we should conclude that the $3d$ electrons of the Ni ion probe much larger electric fields than those of the nucleus. This is indeed the case because of the strong dipolar field along the out-of-plane direction created by the apical sulfur in the pyramidal coordination of Ni (see Fig. 1). This peculiar coordination is also responsible for the non symmorphic symmetry of the crystal structure. This picture is confirmed by the prediction of a very large Rashba splitting along the XM direction (see fig. 5d), which is indeed expected by virtue of the broken mirror symmetry of the pyramidal coordination. Our *ab initio* GGA calculations predict a momentum offset (k -splitting) of $k_0 = 0.051 \text{ \AA}^{-1}$. Then in a 2DEG model the Rashba energy and the Rashba coupling constant are given

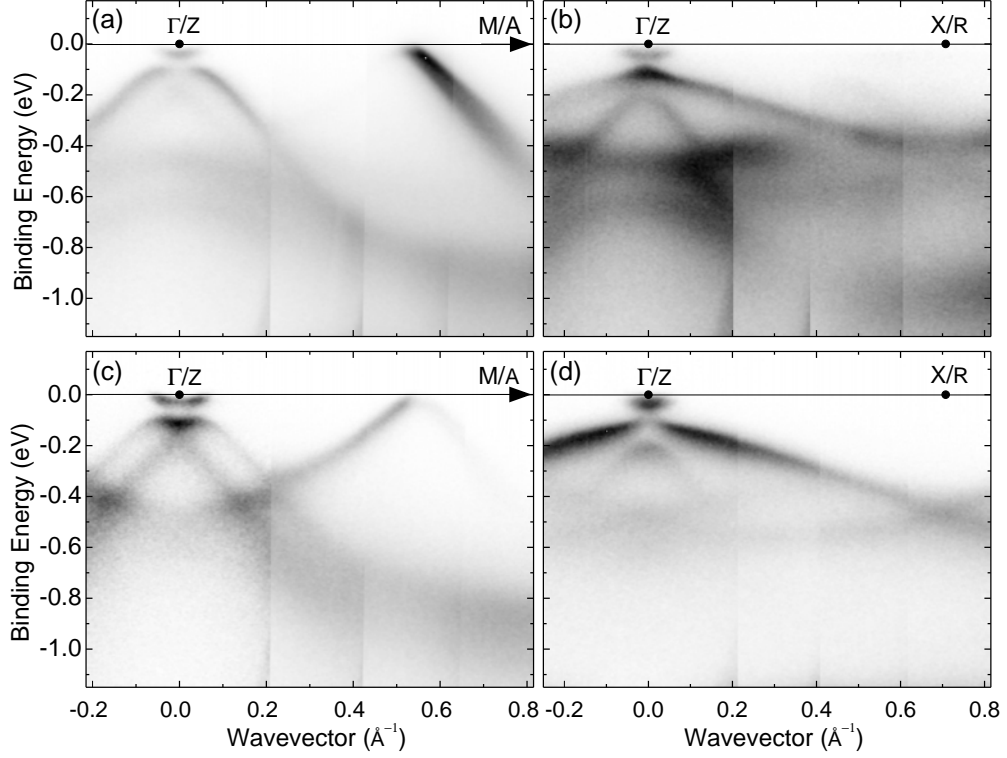


FIG. 3: Experimental ARPES band dispersion of BaNiS₂ along the $\Gamma M(ZA)$ and $\Gamma X(ZR)$ symmetry directions in both p (a-b) and s (c-d) polarizations. In the absence of any indication of the k_z value probed, symmetry points differing by $\Delta k_z = \pi/c$, such as Γ and Z , are indicated.

by $E_R = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m^*} \sim 6.1$ meV and $\alpha_R = \frac{\hbar^2 k_0}{m^*} \sim 0.24$ eV.Å. The value of k_0 is the same as the value recently reported in bulk BiTeI¹⁹, a compound with much heavier elements. The value of E_R and α_R are one order of magnitude less than in the latter compound. This is explained by the larger effective mass in BaNiS₂ ($m^* \sim 1.6 m_0$) as compared to BiTeI ($m^* \sim 0.1 m_0$). Nevertheless, these values are still remarkable and comparable or even larger to the maximum values reported for 2DEG (ref) It would be very interesting to verify experimentally this prediction in our case by measuring the band dispersion along the XM direction. Possibly, a slight electron doping would be required to fill the splitted Rashba bands, as the calculations predict that the bottom of these bands lie very close to the Fermi level.

In conclusion, we have successfully carried out a detailed ARPES study of the electronic structure of high-quality single crystals of the correlated metal BaNiS₂. The data enabled us to determine precisely the dispersion of the relevant bands within the $k_x k_y$ plane. The

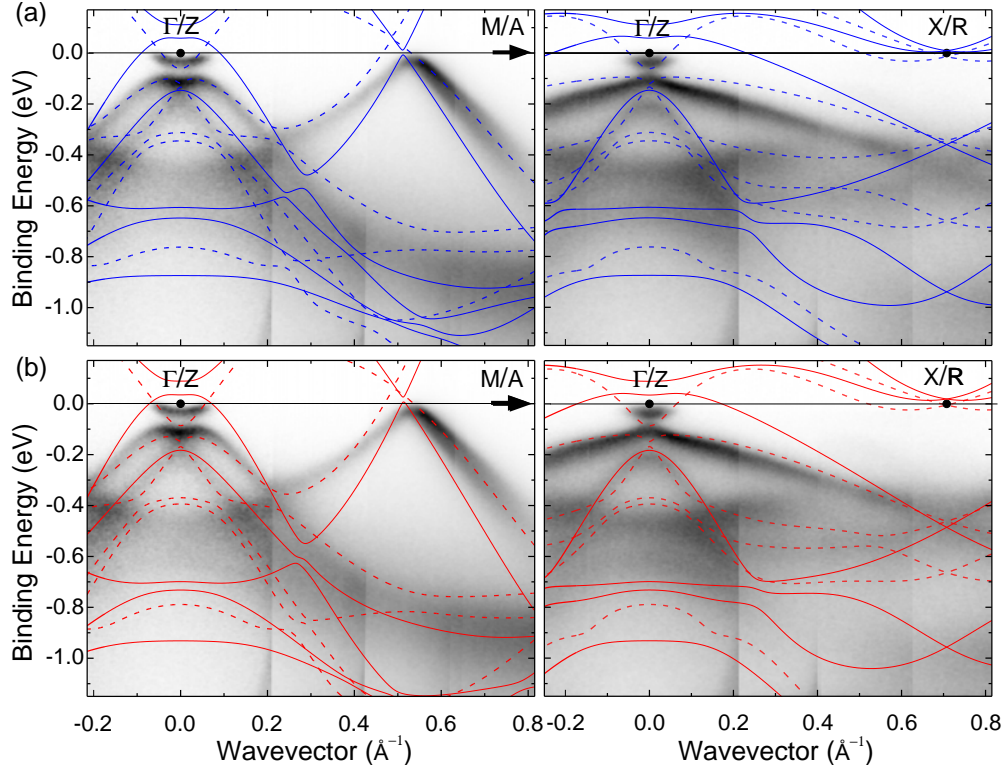


FIG. 4: (color online). Comparison between the ARPES data of the previous figure with band-structure calculations for (a) $U = 0$ (blue lines) and (b) $U = 3$ eV (red lines) at two different values of $k_z = 0$ (solid lines) and $k_z = \pi/c$ (broken lines). The experimental bands are obtained by merging the intensities of the two s and p polarized spectra of the previous figure.

experimental Fermi surface shown in fig. 5a shows the electron pocket predicted at Γ (Z) and four small hole pockets located almost exactly where predicted at the Dirac point along $\Gamma(Z) - M(A)$. Most notable is the observation a large $\Delta_{SO} \sim 50$ meV spin-orbit splitting at Z , in excellent agreement with *ab initio* calculations carried out within the DFT GGA approximation. The magnitude of this splitting is one order of magnitude larger than the value expected for a comparatively low Z -value $3d$ element like Ni. This enhancement is attributed to the large dipolar field along the out-of-plane direction created by the apical sulfur ion in the pyramidal coordination of Ni that leads to a non-symmorphic structure. This picture is confirmed by the prediction of very large Rashba splitting comparable to that reported recently in bulk BiTeI. The present calculations of the electronic structure carried out within the DFT-GGA approximation show the importance of the Coulomb repulsion term, $U = 3$ eV, to correctly describe the electronic structure. Finally, the strikingly large

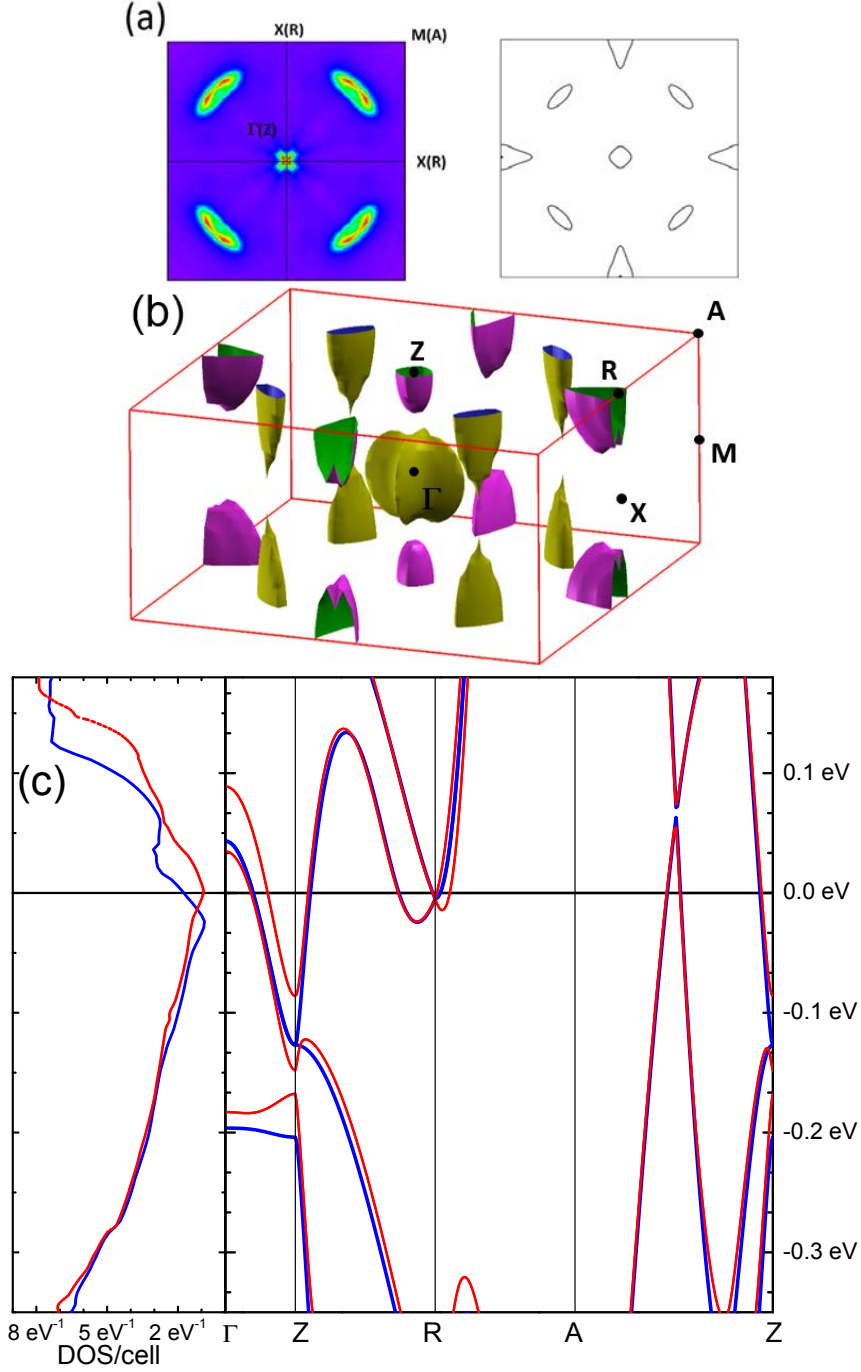


FIG. 5: (color online). Left top panel: experimental *in-plane* Fermi surface obtained using an incident photon energy $h\nu = 26 \text{ eV}$. Right top panel: *in-plane* Fermi surface calculated at $k_z = \pi/c$ that includes a Coulomb repulsion $U = 3 \text{ eV}$ and the spin-orbit coupling. Bottom panels: full Fermi surface calculated by using the above parameters and comparison between the band structures calculated with (red) and without (blue) the spin-orbit coupling for $U = 3 \text{ eV}$.

relativistic effects raise the question of the possibility of a topological insulating phase in the insulating region of the $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$ phase diagram.

The authors gratefully acknowledge financial support provided by the University Pierre and Marie Curie under the "Programme émergence" and thank the Elettra staff for their valuable scientific and technical support.

* Electronic address: David.Santos-Cottin@impmc.upmc.fr

- ¹ M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura, Rev. Mod. Phys. **70**, 1039 (1998), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.70.1039>.
- ² N. L. Saini, A. Lanzara, H. Oyanagi, H. Yamaguchi, K. Oka, T. Ito, and A. Bianconi, Phys. Rev. B **55**, 12759 (1997), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.55.12759>.
- ³ T. Yildirim, **469**, 425 (????), ISSN 0921-4534, URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092145340900077X>.
- ⁴ G. Snyder, M. C. Gelabert, and F. DiSalvo, Journal of Solid State Chemistry **113**, 355 (1994), ISSN 0022-4596, URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022459684713806>.
- ⁵ K. Kodama, H. Fujishita, H. Harashina, S. Taniguchi, J. Takeda, and M. Sato, Journal of the Physical Society of Japan **64**, 2069 (1995), URL <http://jpsj.ipap.jp/link?JPSJ/64/2069/>.
- ⁶ L. S. Martinson, J. W. Schweitzer, and N. C. Baenziger, Phys. Rev. Lett. **71**, 125 (1993), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.71.125>.
- ⁷ L. S. Martinson, J. W. Schweitzer, and N. C. Baenziger, Phys. Rev. B **54**, 11265 (1996), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.54.11265>.
- ⁸ J. Takeda, K. Kodama, H. Harashima, and M. Sato, Journal of the Physical Society of Japan **63**, 3564 (1994), URL <http://jpsj.ipap.jp/link?JPSJ/63/3564/>.
- ⁹ Y. Yasui, Y. Kobayashi, J. Takeda, S.-i. Shamoto, and M. Sato, Journal of the Physical Society of Japan **65**, 2757 (1996), URL <http://jpsj.ipap.jp/link?JPSJ/65/2757/>.
- ¹⁰ Y. Yasui, H. Sasaki, M. Sato, M. Ohashi, Y. Sekine, C. Murayama, and N. Mri, Physica B: Condensed Matter **281-282**, 625 (2000), ISSN 0921-4526, URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921452699012399>.
- ¹¹ T. Sato, H. Kumigashira, D. Ionel, T. Takahashi, I. Hase, H. Ding, J. C. Campuzano, and

- S. Shamoto, Phys. Rev. B **64**, 075103 (2001), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.64.075103>.
- ¹² L. Mattheiss, Solid State Communications **93**, 879 (1995), ISSN 0038-1098, URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0038109894009007>.
- ¹³ I. Hase, N. Shirakawa, and Y. Nishihara, Journal of the Physical Society of Japan **64**, 2533 (1995), URL <http://jpsj.ipap.jp/link?JPSJ/64/2533/>.
- ¹⁴ V. M. Zainullina and M. A. Korotin, Phys. Solid State **53**, 978 (2011), ISSN 1063-7834, 1090-6460, URL <http://link.springer.com/article/10.1134/S1063783411050325>.
- ¹⁵ V. M. Zainullina, N. A. Skorikov, and M. A. Korotin, Phys. Solid State **54**, 1864 (2012), ISSN 1063-7834, 1090-6460, URL <http://link.springer.com/article/10.1134/S1063783412090314>.
- ¹⁶ S. Shamoto, S. Tanaka, E. Ueda, and M. Sato, Journal of Crystal Growth **154**, 197 (1995), ISSN 0022-0248, URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022024895002251>.
- ¹⁷ A. Damascelli, Z. Hussain, and Z.-X. Shen, Rev. Mod. Phys. **75**, 473 (2003), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.75.473>.
- ¹⁸ S. R. Krishnakumar, T. Saha-Dasgupta, N. Shanthi, P. Mahadevan, and D. D. Sarma, Phys. Rev. B **63**, 045111 (2001), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.63.045111>.
- ¹⁹ K. Ishizaka, M. S. Bahramy, H. Murakawa, M. Sakano, T. Shimojima, T. Sonobe, K. Koizumi, S. Shin, H. Miyahara, A. Kimura, et al., NATURE MATERIALS **10**, 521 (2011), ISSN 1476-1122.

4.3 Bilan des résultats

4.3.1 Effets du potentiel de répulsion U et du coulage spin-orbite sur la structure électronique

La figure 1(c) présente les résultats des calculs GGA pour $U = 0$ (courbe en bleu) et $U = 3$ eV (en rouge). Nous pouvons constater que les effets de U sur la structure de bandes sont importants : (i) les bandes B_1 et B_3 centrées en $\Gamma(Z)$ sont décalées vers les basses énergies (~ 50 meV). (ii) Les bandes centrées en $X(R)$ B_1 et B_2 montent en énergie. Cependant, le croisement à mi-distance dans la direction ΓM (ZA) des bandes B_6 et B_5 ne semble que légèrement affecté.

La prise en compte du terme de couplage spin-orbite a des effets notables et inattendus sur la structure de bandes calculée, voir figure 5(c). En effet, une forte levée de dégénérescence en énergie est visible entre les bandes B_1 et B_3 centrées en $\Gamma(Z)$ d'une valeur $\Delta_{SO} \sim 50$ meV. Une autre forte levée de dégénérescence est visible entre les bandes B_1 et B_2 dans la direction $XM(RA)$ avec un splitting en vecteur d'onde $k_0 \sim 0.051 \text{ \AA}^{-1}$. Cette dernière est due à un fort couplage spin-orbite de type Rashba qui s'explique par une brisure de symétrie dans le référentiel du nickel causée par le champ électrique dipolaire E dû au soufre apical. Des effets de couplage SO si importants sont inattendus dans un système d'orbitales $3d$ où le nombre d'électrons Z est faible.

La figure 1(b) représente la surface de Fermi calculée sans tenir compte du couplage SO avec $U = 0$ eV. La figure 5(b) représente la surface de Fermi calculée en tenant compte du couplage SO avec $U = 3$ eV. Les modifications dans la structure de bandes se répercutent au niveau des nappes de la surface de Fermi. La poche de caractère trou, centrée en Γ , créée par la bande B_3 , diminue pour laisser croître la poche de caractère électron, formée par la bande B_1 , lorsque U augmente. Les poches de caractère trous centrées en $X(R)$, formées par les bandes B_1 et B_2 , rétrécissent sous l'effet du couplage SO et des corrélations. La poche due à la bande B_2 disparaît quasiment à $U = 0$ eV et la poche due à la bande B_1 se ferme dans la direction c^* et tend à disparaître avec l'augmentation de U . Enfin la poche de caractère trou, formée par le croisement des bandes B_6 et B_5 , à mi-distance dans la direction ΓM semble augmenter légèrement de volume avec U en conservant une dispersion linéaire à $k_z=0$, noté point Q.

4.3.2 Contribution des orbitales : expérimentale et calculée

La projection des orbitales $3d$ du nickel sur les fonctions de Wannier (fonctions de bloch) a été effectuée à $U = 3$ eV sans tenir compte des effets du couplage SO pour cette étude qualitative (voir figure 2). La présence des orbitales de symétrie principalement d_{xz}/d_{yz} , d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ au niveau de Fermi ainsi que la forte hybridation de celles-ci avec les orbitales $3p$ du soufre est confirmée [49].

La dispersion des bandes ARPES a été mesurée dans les directions ΓM et ΓX , suivant les polarisations s et p (voir figure 3). La géométrie des mesures ARPES est indiquée par les schémas (c) et (d) de la figure 4.1. Cette figure représente aussi la structure cristallographique de $BaNiS_2$ en (a) ainsi que l'orientation des orbitales d du nickel dans cette dernière (b).

La polarisation s dévoile le caractère impair des orbitales alors que la polarisation p

dévoile leur caractère pair. Le tableau 4.1 récapitule les symétries des orbitales $3d$ du nickel suivant les plans de photoémission dans les directions ΓM et ΓX .

En recoupant les spectres expérimentaux de la figure 2 réalisés dans ces deux polarisations avec le tableau 4.1, il a été possible de remonter aux caractères orbitaux de chaque bandes. Ces caractères orbitaux sont en accord avec ceux obtenues par la projection des orbitales dans les calculs GGA sans SO à $U = 0$ eV.

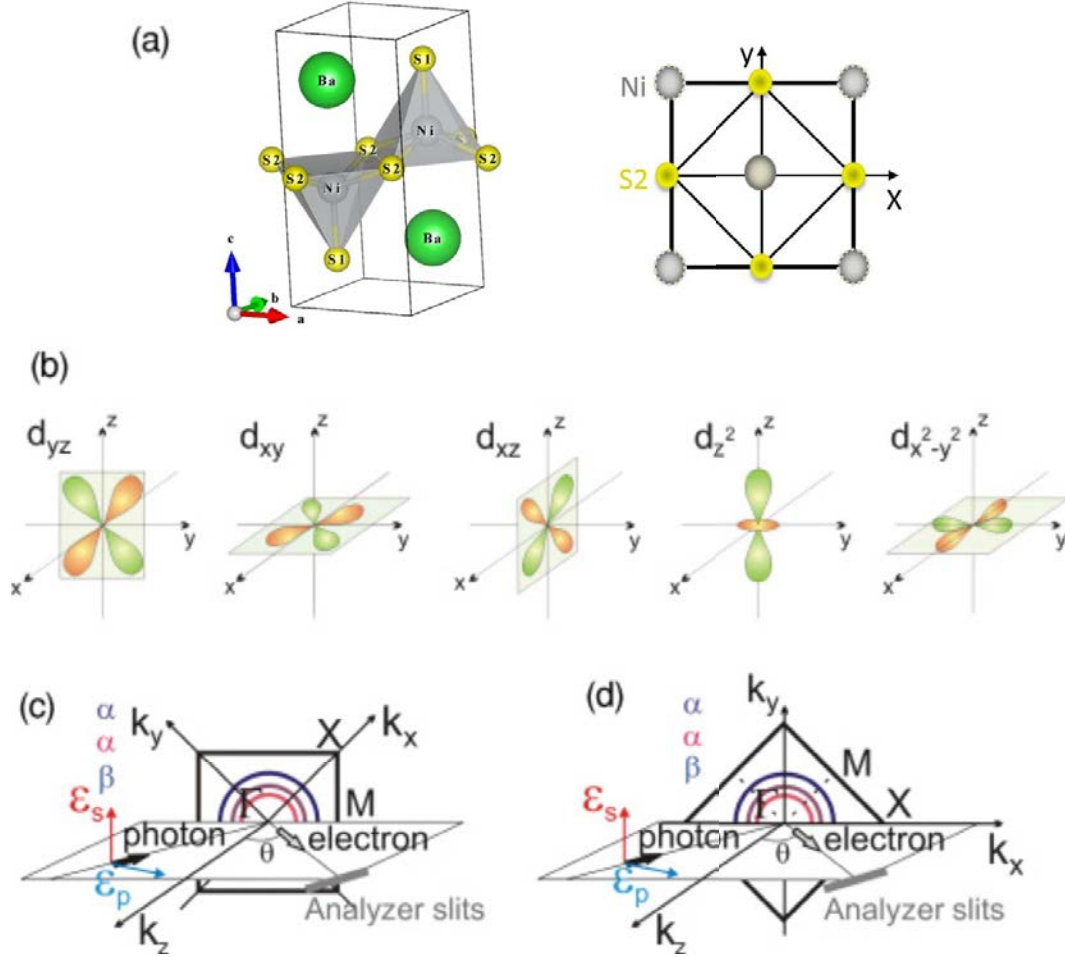


FIGURE 4.1 – (a) Structure cristallographique de BaNiS₂, (b) Orbitales $3d$ du Ni et géométrie des mesures ARPES dans les directions ΓM (c) et ΓX (d). Les figures (b), (c) et (d) proviennent de la référence [45].

Orbitales	d_{z^2}	d_{xy}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xz}	d_{yz}
ΓX	pair	impair	pair	pair	impair
ΓM	pair	pair	impair	X	X

TABLEAU 4.1 – Symétrie des orbitales $3d$ du nickel suivant le plan de photoémission, X signifie que la symétrie n'est ni paire ni impaire.

4.3.3 Dispersions des bandes ARPES et des bandes calculées

Les calculs GGA avec SO réalisés à $U = 0$ eV (en bleu) et 3 eV (en rouge) ont été superposés aux spectres de dispersion des bandes dans les directions ΓM et ΓX , la voir figure 4. Les traits plein et les pointillés représentent les dispersions des bandes à $k_z = 0$ et à $k_z = \pi/c$, respectivement. Il est important de se rappeler que la dispersion des bandes ARPES est obtenue pour une valeur de k_z non déterminée expérimentalement.

Expérimentalement, 3 bandes coupent le niveau de Fermi : La bande B_1 centrée en $\Gamma(Z)$ et les bandes B_5 et B_6 qui se croisent quasiment à mi-distance dans la direction ΓM (ZA). Ceci semble indiquer que la dispersion de bandes est observée à un k_z proche de π/c . Cependant les bandes B_1 et B_2 présentes dans les calculs en X(R) ne sont pas observées en ARPES ce qui semble indiquer la présence de fortes corrélations électroniques. La dispersion des bandes expérimentales semble mieux reproduite avec les calculs réalisés à $U = 3$ eV et pour $k_z = \pi/c$.

La levée de dégénérescence des bandes B_1 et B_3 centrées en $\Gamma(Z)$ est clairement visible expérimentalement avec un gap d'environ 60 meV. Les bandes B_1 et B_2 ne sont pas visibles expérimentalement, il n'est donc pas possible de confirmer le couplage SO de type Rashba avec cette mesure. Néanmoins la confirmation de l'effet du couplage SO en $\Gamma(Z)$ incite à croire en la véracité du calcul DFT avec SO et donc du couplage SO de type Rashba.

La figure 5(a) représente la surface de Fermi expérimentale composée de deux nappes : la première, centrée en $\Gamma(Z)$ de caractère électron, est formée par la bande B_1 , de caractère orbitalaire mélangé : $d_{x^2-y^2}$ et d_{xz}/d_{yz} . La seconde, de caractère trou, est créée par le croisement à mi-distance dans la direction ΓM (ZA) des bandes B_6 et B_5 de caractères orbitaux $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} respectivement.

Les poches de caractère trou de géométrie 3D prédites par les calculs DFT avec SO à $U = 3$ eV, visibles en figure 5(b), à savoir l'une centrée en $\Gamma(Z)$ et l'autre centrée en X(R), n'ont pas été observées expérimentalement à une énergie de photons incidente de 26 eV. Une étude de la structure de bande en fonction de k_z , en supplément de l'article, est présentée ci-dessous pour élucider ce point.

4.3.4 Dispersion suivant k_z

La dispersion suivant k_z a été réalisée au synchrotron de soleil pour des énergies de photon incident comprises entre [40, 60] eV dans la direction ΓM . Ces résultats feront partie d'une prochaine publication sur l'étude de la structure de bandes suivant la dispersion k_z .

La figure 4.2 présente des coupes à $E = E_F$ et à $E - E_F = 150$ meV des spectres de dispersion réalisées dans la direction ΓM (ZA) en fonction de l'énergie incidente. Aucune périodicité n'est constatée pour des énergies de photons incidents compris entre 40 et 100 eV. La bande B_1 centrée en Γ coupe toujours E_F et, ne disperse pas suivant $h\nu$ incident. Pour la coupe à $E - E_F = 150$ meV, la bande B_3 est visible à $k_{//} \sim \pm 0.1$ quelque soit la valeur de $h\nu$ incident. Cela signifie que, centrée en $\Gamma(Z)$, seule la bande B_1 coupe l'énergie de Fermi. Il est très difficile de trouver la position k_z du spectre mesuré à une énergie de photons incidents donnée, car cela nécessiterait de connaître le potentiel de surface V_0 . Usuellement V_0 est compris entre 10 et 30 eV. En considérant cela, une variation $h\nu$ incident d'environ 60 eV correspondrait à une variation en k_z de 2 ou 3 fois la zone de Brillouin (BZ) dans $BaNiS_2$. Pour des variations d'énergies de photons incidents similaires,

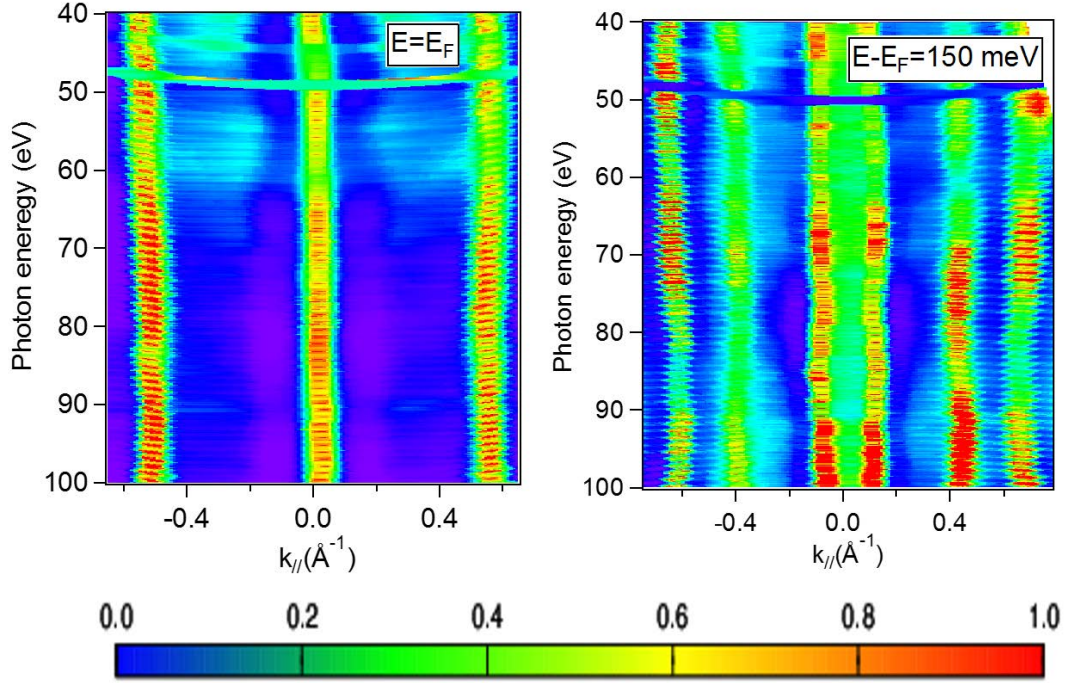


FIGURE 4.2 – Carte d'intensité dans le plan $kx = ky$ des spectres ARPES réalisés dans la direction ΓM pour des énergies incidentes $h\nu = 40 - 100$ eV par pas de 1 eV. Coupe des spectres de dispersion des bandes à $E = E_F$ et à $E = E_F - 150$ meV à ± 10 meV pour la figure de gauche et de droite, respectivement.

la dispersion des bandes suivant k_z dans LaRu₂P₂ et SmB₆ présente plus de deux périodes de la BZ suivant c^* [59, 75]. Ce qui signifie qu'une variation d'énergie de 60 eV permet de sonder plus d'une fois la zone de Brillouin de BaNiS₂. Il semble donc qu'il n'y ait pas de dispersion de bandes dans les directions ΓZ et MA .

Ces résultats permettent d'attribuer un caractère électronique plus bi-dimensionnel que celui prédit théoriquement (surestimation de la dispersion en k_z). Cependant il est possible que le caractère 2D soit un artefact expérimental dû au caractère surfacique de la technique ARPES. Néanmoins, l'effet de U dans les calculs de bandes semble aller dans le sens des résultats expérimentaux.

4.4 Conclusions

La haute qualité des surfaces après clivage *in situ* à basse température dans le plan-**ab** a permis une mesure précise des bandes et de la surface de Fermi par ARPES. Nous avons constaté que la structure électronique issue des calculs de bandes reproduit qualitativement bien celle observée expérimentalement en particulier en considérant les effets dû au couplage SO et de la répulsion locale d'Hubbard $U = 3$ eV. Cependant, la surface de Fermi expérimentale semble beaucoup plus 2D que celle obtenue théoriquement. Cette différence trouve l'origine dans la présence des corrélations électroniques mal prises en considération dans les méthodes de calcul conventionnelles. La surface de Fermi expérimentale semble composée d'une poche de caractère électrons et d'une ou deux poches de caractère trous. La poche d'électrons centrée en $\Gamma(Z)$, ainsi que la poche de trous positionnée à mi-distance suivant ΓM (ZA), adoptent une géométrie 2D.

Les effets relativistes, inattendus dans le cas d'orbitales $3d$ et importants, nécessitent une analyse détaillée car cela suggère une topologie non conventionnelle dans BaNiS_2 . Une étude de la dispersion des bandes en fonction de l'énergie incidente dans la direction ΓX est nécessaire pour compléter l'étude de la structure électronique. Cela permettrait d'infirmer ou de confirmer la présence de la poche 3D d'électrons, positionnée en $X(R)$. Dans le cas où cette poche serait présente cela permettrait de confirmer et d'étudier le couplage SO de type Rashba observé théoriquement. De plus, pour vérifier que le caractère bi-dimensionnel observé n'est pas dû à un effet de surface intrinsèque à la technique de mesure, une étude complémentaire par la mesure d'oscillations quantiques a été effectuée et est présentée dans le chapitre 6.

"If knowledge can create problems, it is not through ignorance that we can solve them."

Isaac Asimov

Chapitre 5

Étude des propriétés physiques de BaNiS₂

Ce chapitre est focalisé sur l'analyse et la discussion des propriétés physiques de BaNiS₂, notamment des propriétés magnétique et de magnéto-transport. Ces résultats font l'objet d'une publication intitulé "Magnetic and magnetotransport properties of single crystals of BaNiS₂ semimetal with a quasi two-dimensional lattice" et qui est présentée dans la forme soumise à l'éditeur. Pour plus de lisibilité, un bilan des résultats est effectué en dernière partie.

5.1 Article : "Magnetic and magnetotransport properties of single crystals of BaNiS₂ semimetal with a quasi two-dimensional lattice"

L'ensemble des mesures discutées dans l'article ont été réalisées sur des monocristaux. Les synthèses et les techniques de mesure sont décrites dans les chapitres 2 et 3. Cette publication est issue d'une collaboration avec l'équipe de B. Plaçais du laboratoire Pierre Aigrain (LPA) de l'ENS pour les mesures de transport à très basses températures ($T \lesssim 2$ K) ainsi que d'une collaboration avec Brigitte Leridon du laboratoire de physique et d'étude des matériaux (LPEM) de l'ESPCI pour les mesures de susceptibilité magnétique réalisées sur un MPMS avec l'option VSM-Squid. La publication peut se diviser en trois parties distinctes :

- (1) Une discussions des mesures de susceptibilité magnétique (χ), réalisées sur un monocristal du batch BNS9 de masse = 0.61 mg. χ a été obtenue à partir de mesures d'aimantations (M) en fonction de la température avec un champ magnétique ($\mu_0 H$) de 1 Tesla appliqué soit parallèlement soit perpendiculairement au plan-**ab** du cristal, notées $\chi_{ab}(T)$ et $\chi_c(T)$ respectivement.
- (2) Une analyse de la chaleur spécifique (C_p) en fonction de la température. Les mesures ont été réalisées à l'aide du PPMS du laboratoire, sur une dizaine de monocristaux du batch BNS3_{r1} pour une masse totale de 2.72 mg.
- (3) Une étude détaillée de mesures de magnéto-transport effectuées à l'aide de ce même PPMS. Des mesures de résistivité ont été réalisées dans le plan-**ab** (ρ_{ab}) et suivant l'épaisseur (ρ_c). Des mesures de la magnétorésistance et d'effet Hall dans un champ magnétique perpendiculaire au plan-**ab** allant jusqu'à 9 Telsa ont été effectuées sur des monocristaux du batch BNS9 présentant des rapports de la résistivité résiduel (RRR) différents.

Magnetic and magnetotransport properties of single crystals of BaNiS₂ semimetal with a quasi two-dimensional lattice

David Santos-Cottin,¹ Marine Verseils,¹ Gwendal Feve,^{2,1} Vincent Frelon,^{2,1} Bernard Plaçais,² Andrea Gauzzi,¹ and Yannick Klein^{1,*}

¹*Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC),
CNRS UMR 7590, Université Pierre et Marie Curie,
4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05*

²*Laboratoire Pierre Aigrain, Ecole Normale Supérieure,
CNRS UMR 8551, Université Pierre et Marie Curie,
24 rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05*

(Dated: February 27, 2015)

Abstract

The magnetic susceptibility, specific heat, and transport properties of single crystals of BaNiS₂ have been measured. The main result concerns the longitudinal and transverse (Hall effect) components of the magnetoresistance that could be simultaneously approximated by a three carriers model. The minority conduction channel of very mobile holes ($\mu \sim 15.000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ at low temperature in the cleanest samples) has attracted our attention because of the existence of a crossing of two strongly dispersed bands at the Fermi level. While the Sommerfeld coefficient is in good accordance with the calculated density of states, thus underlying weak band renormalization due to electron-electron correlations, the magnetic susceptibility is strongly enhanced. The supplementary paramagnetic susceptibility may come from the strong spin-orbit effects existing in BaNiS₂.

PACS numbers: 71.38.Cn, 72.15.Eb, 72.15.Gd, 72.15.Lh

Keywords: transition metal sulfide, semimetal, BaNiS₂, magnetotransport

I. INTRODUCTION

$\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$ is a two-dimensional Mott system where the $x = 0$ member is the anti-ferromagnetic (AFM) insulator mother compound and in which substitution of Ni for Co drives the system in a metallic and paramagnetic state at the critical value $x_{cr} \approx 0.22$ ¹. While many studies have focused on BaCoS_2 and Ni contents near x_{cr} , less experimental results have been reported on the metallic phase BaNiS_2 . The latter compound crystallizes in the tetragonal system, space group $P4/nmm$ (Fig.1) ². The basic structural unit consists of NiS_2 edge-shared square pyramids which orientation alternates below and above the basal sulfur plane. The electronically active blocs of pyramids are then stacked together along the c -axis with Ba atoms intercalated in between and acting as a charge reservoir. Because the distance separating two layers is superior to twice the in-plane Ni-Ni distance predominant two-dimensional physical properties are expected. Recent band calculations have shown the importance of taking into account the spin-orbit (SO) interaction in order to explain the experimental band dispersion found by Angle Resolved Photo-Emission Spectroscopy (ARPES) ³. The SO coupling is classical at the center of the Brillouin zone (BZ), where it opens an energy gap $\Delta E_{so} \sim 50$ meV between the electron and hole bands along the ΓZ direction. Because of a non negligible band dispersion along k_z , the associated electron and hole pockets still survive but they are strongly affected in size. On the other hand, the SO interaction is of the Rashba-type on the XM axis where a Rashba parameter $\alpha_R = 0.26$ eV.Å is predicted. It is not clear whether the latter Rashba states exist at the Fermi level or are rejected above it. An other interesting feature of the Fermi surface is the hole pocket with a biconic-like dispersion situated at mid-distance along the ΓM direction. Also at that point the SO interaction affects the bands.

In this paper we investigate the susceptibility, specific heat and magnetotransport properties of stoichiometric single crystals of BaNiS_2 . Quantitative informations such as the Sommerfeld coefficient, carrier concentrations and mobilities are extracted and compared to the values expected according to band calculations.

II. EXPERIMENTAL

Single crystals of BaNiS_2 were synthesized with a similar technique as reported previously⁴. Powders of barium sulfide (BaS , 99.9%), sulfur (S , 99.995%) and nickel (Ni , 99.999%) in the non-stoichiometric conditions of $\text{Ba/Ni/S} = 0.10/0.425/0.475$ (molar ratio) were finely ground and loaded in a graphite crucible. The crucible was then sealed in a quartz ampoule under a pressure of 10^{-5} mbar. Graphite acts as a catalytic matrix for oxygen and avoid the reaction between sulfides and oxygen from the quartz ampoule. As a first reaction, the quartz ampoule were heated at 300°C , kept at that temperature for 2h, heated again at 1100°C for 48h, cooled down to 850°C at a rate of 50°C/h , and finally quenched to room temperature by dropping them into water. The resulting powder was checked by x-ray diffraction to be composed of BaNiS_2 and Ni_2S_3 in excess. The powder was ground and sealed again in a quartz ampoule in the same conditions as before. A similar heat treatment was applied, except for the cooling rate which was set to 1°C/h . Black plate-like single crystals with a size of up to $\sim 1 \times 1 \times 0.1 \text{ mm}^3$ were mechanically extracted from the batch and washed with ethanol. Single crystal x-ray diffraction study gives structural parameters of $a = b = 4.4404(6) \text{ \AA}$, and $c = 8.897(2) \text{ \AA}$, in accordance with previous results^{2,5}. a -axis is either parallel to the single crystal edge, or makes an angle of 45° with it. Structural refinements considering non-lacunar BaNiS_2 give exceptionally low reliability factors, $Rw < 0.015$, thus indicating a low concentration of structural defects. Considering vacancies of sulfur or nickel do not improve the refinement which systematically converges to a stoichiometric chemical formula.

Single crystals of appropriate size have been selected for physical measurements. The magnetic susceptibility was measured with a commercial Quantum Design vibrating sample magnetometer (VSM) equipped with a SQUID detection at a constant field of 1 T. Specific heat measurement was carried out in a physical properties measurement system (PPMS) from Quantum Design by using a $2\text{-}\tau$ relaxation method. For transport measurements the samples were contacted with silver epoxy (6838 conductor paste, Dupont) and ohmic contact resistance could be achieved after a heat treatment under vacuum at 250°C for one night. The in-plane longitudinal and transverse resistances, R_{xx} and R_{yx} respectively, were measured with an AC four-probe technique in the PPMS either in the bar-configuration or with the van der Pauw method⁶. The c -axis resistivity was measured with a similar

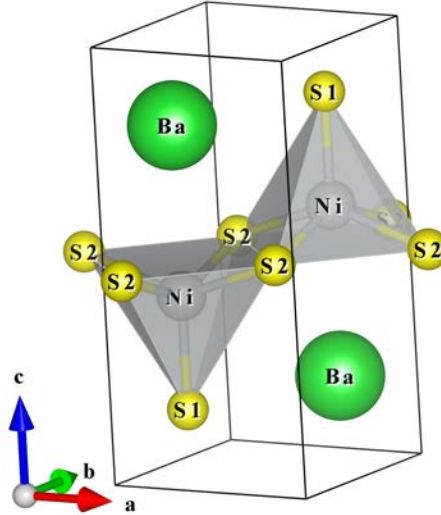


FIG. 1: Crystallographic structure of BaNiS_2

technique as described elsewhere ⁷. The low temperature (40mK - 4.2K) in-plane resistivity of a representative single crystal was measured in a dilution refrigerator using a lock-in detection.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Magnetic susceptibility

Figure 2 shows the DC magnetic susceptibility, $\chi(T)$ of a BaNiS_2 single crystal. The sample was measured with the magnetic field oriented parallel to the ab -plane and perpendicular to it. The susceptibility of BaNiS_2 exhibits a very weak anisotropy. The averaged susceptibility is in very good agreement with previous results reported by other groups on polycrystalline samples ^{1,8,9}. Nonetheless, the present curve is characterized by a weaker tail at low temperature probably because of the absence of localized paramagnetic moments in high purity single crystals. $\chi(T)$ first decreases with increasing temperature, reaches a minimum value at $T \sim 100$ K, and linearly increases with increasing temperature with a slope of $4.2 \times 10^{-7} \text{ emu.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Such a behavior would be unusual in a metallic compound where a constant susceptibility is expected. On the contrary, similar temperature dependent susceptibilities have been measured in other semimetals such as in the high temperature phase of Fe-based pnictides ¹⁰⁻¹⁴. As examples, the slope is of the order of $4.3 \times 10^{-7} \text{ emu.K}^{-1}$ and

6×10^{-7} emu.K $^{-1}$ per mol of metal in LaOFeAs and BaFe $_2$ As $_2$, respectively^{10,11}. Two mechanisms have been proposed to explain the temperature dependence of their susceptibility. Either it would come from short-range antiferromagnetic fluctuations which persist above T_{SDW} ^{10,13}. Or, as supported by a simplified model considering two renormalized bands, this behavior is general to all compensated semimetals, because of a strong variation of the density of states near E_F ¹⁵. It was recently confirmed by calculations in the dynamic mean field theory (DMFT) approach that the anomaly in $\chi(T)$ would come from peculiarities in the DOS near the Fermi energy^{16,17}. Because BaNiS $_2$ is situated quite far from the MIT we should discuss the latter possibility rather than the case of short-range magnetic order without magnetic transition. In the limit of weak fields, the Pauli susceptibility is given by:

$$\chi(T) = -\mu_B^2 \int_0^\infty D(\epsilon) \frac{\partial f(\epsilon, \mu, T)}{\partial \epsilon} d\epsilon \quad (1)$$

where $f(\epsilon, \mu, T)$ is the Fermi-Dirac distribution and $D(\epsilon)$ the density of states. Therefore, if $D(\epsilon)$ is a smooth function of ϵ in the region of ϵ_F , equation (1) is reduced to the conventional expression for the Pauli susceptibility, $\chi(T) \approx \mu_B^2 D(\epsilon_F)$, at least at $k_B T \ll E_F$. On the other hand, if $D(\epsilon)$ is strongly dependent on ϵ in the vicinity of the Fermi level, the Fermi-Dirac statistic may play an important role. Band structure calculations show that the DOS of BaNiS $_2$ exhibits a deep at E_F ^{3,18,19}. Using equation 1 and $D(\epsilon)$ from band calculations of Ref. 3, the theoretical Pauli susceptibility of BaNiS $_2$ is calculated (see the inset of Figure 2). The simulation captures the shape of the experimental susceptibility, including a linear increase at high temperature but the variations are smoothed as compared to the measurement. Furthermore, the zero temperature value is about one order of magnitude higher in the experiment as compared to the Pauli susceptibility. In addition to that, orbital diamagnetism of conduction electrons, so called Landau-Peierls susceptibility, which is not negligible in semimetals should be considered. It is given by $\chi_{LP} = -(1/3)(m_0/m^*)^2 \chi_P(T = 0)$ for a single band where m^* is the effective mass in unit of the bare electron mass, m_0 . It is the dominant contribution in bismuth and graphite with $m^* \sim 0.01m_0$ ^{20,21}. It appears that in the case of Fe-based pnictides where $m^* = 2 - 4m_0$ that contribution seems to be negligible. As shown below, effective masses in BaNiS $_2$ are much lower with in particular very mobile holes. Therefore χ_{LP} would give a supplementary negative contribution to the

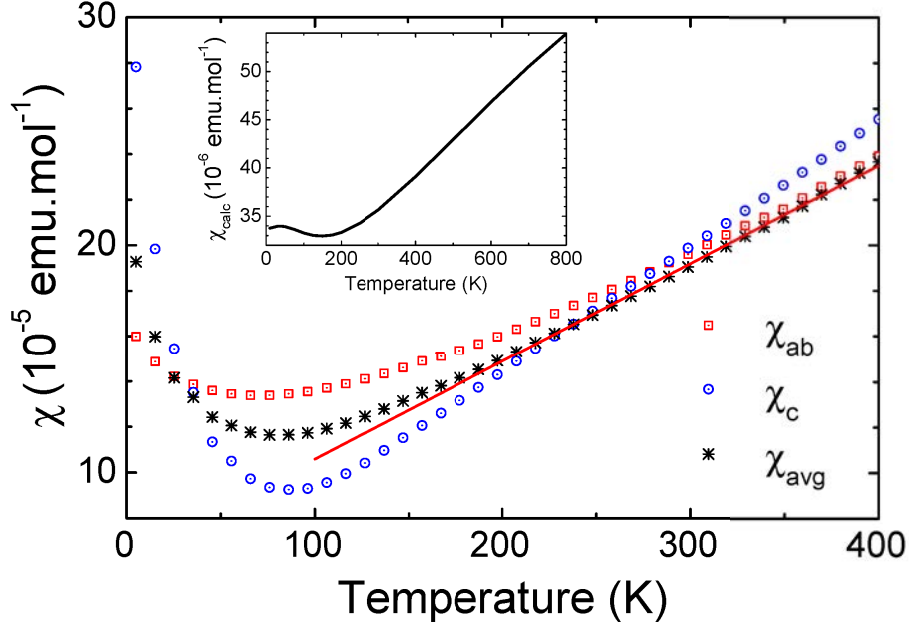


FIG. 2: (color online) Magnetic susceptibility of a BaNiS₂ single crystal. χ_{ab} and χ_c correspond to the measurements with the field aligned in the ab -plane and along the c -axis, respectively. The average value is given by $\chi_{avg} = \frac{2}{3}\chi_{ab} + \frac{1}{3}\chi_c$. Data have been corrected from the core diamagnetic susceptibility ($\chi_{core} \approx -1.2 \times 10^{-4}$ emu.mol⁻¹). The inset corresponds to the simulated Pauli susceptibility according to equation 1.

susceptibility and cannot be neglected. As a consequence the value of χ_P calculated from equation 1 underestimate by at least one order of magnitude the experimental value. A possible explanation, the not enough precise DOS given by the Density Functional Theory (DFT) method. According to Skornyakov et al., DMFT is necessary to reproduce strong variations of the DOS caused by electronic correlations near ϵ_F in Fe-based pnictides while DFT cannot captures such details^{16,17}. In this approximation, the calculated susceptibility is in agreement with the experimental one. In the case of BaNiS₂ it would require a renormalization of the density of states and its derivative by approximately a factor of 10, which is doubtful. We propose that the Van Vleck paramagnetic (orbital) susceptibility, χ_{VV} is unusually large in the present system. This is possible given the strong spin-orbit effects in BaNiS₂. More experiments such as Magnetic Nuclear Resonance and theoretical work such DMFT calculations are required to understand it.

B. Specific heat

Figure 3 shows the heat capacity, C_p as a function of temperature. Features in between 250 and 300 K correspond to noise and therefore BaNiS₂ does not exhibit any transition. At high temperature, C_p exceeds the Dulong et Petit saturation value of 99.8 J.mol⁻¹.K⁻¹, indicating an supplementary contribution, which does not come from conventional harmonic acoustic modes. The Debye temperature ($\theta_D \approx 316$ K) was determined from the low temperature heat capacity (see below) and the Debye contribution calculated for the whole range of temperature supposing a constant θ_D . The specific heat was then approximated by adding Einstein modes:

$$C(T) = \gamma.T + C_{Debye}(T) + 3R \sum_k F_k \frac{x_k^2 \exp(x_k)}{(\exp(x_k) - 1)^2} \quad (2)$$

where γ is the Sommerfeld coefficient, F_k is a normalization factor and $x_k = \hbar\omega_k/k_B T$ with ω_k the oscillator's frequency. The addition of a single phonon with $\omega \cong 568$ K results in a good approximation of the total specific heat. Such a high frequency is consistent with the still increasing specific heat above 350 K and can be explained by the contribution of weakly dispersed optical phonons of high energy.

As indicated by the inset of figure 3, the low temperature specific heat follows the law $C/T = \gamma + \beta T^2$ where β is related to the Debye temperature. The value of $\gamma = 3.09$ mJ.K⁻².mol⁻¹ is about a factor of two larger than the previous reported value for polycrystalline samples²² but the measurement was not precise enough to identify the change of slope at $T^2 \approx 75$ K². The value of γ calculated from the DOS without considering electronic correlations is of the order of 2.5 mJ.K⁻².mol⁻¹ which is comparable to the experimental value. It shows that the mass renormalization at E_F is weak although there may exist different renormalization factors for different bands. Thus, it supports the hypothesis mentioned above, that the enhanced susceptibility does not come from a strongly renormalized DOS at E_F .

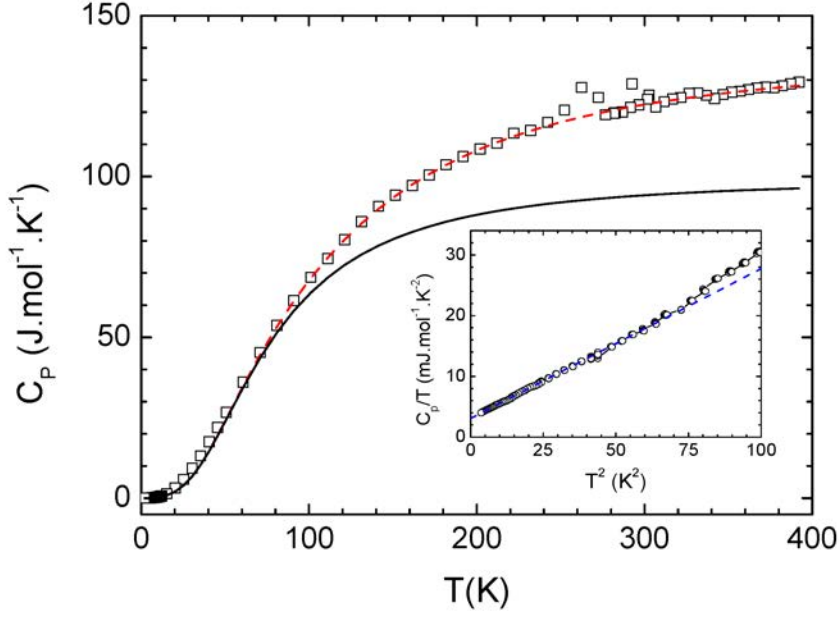


FIG. 3: Heat capacity of BaNiS₂ as a function of temperature, measured at constant pressure. Black squares are used for experimental data. The black line represents the Debye contribution while the red dashed-line is a fit to equation 2 (See the text). Inset is an expansion of C/T vs T^2 in the low temperature region. The blue dashed-line is a fit to the equation $C/T = \gamma + \beta T^2$.

C. Transport properties

Figure 4 shows the ab -plane and c -axis components of the electrical resistivity, $\rho_{ab}(T)$ and $\rho_c(T)$, respectively. The moderately low value of $\rho_{ab}(300K) \approx 0.2 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ is in accordance with the semi-metallic nature of BaNiS₂ as suggested by band structure calculations. $\rho_{ab}(T)$ of a dozen of samples was measured and residual resistivity ratios (RRR) ranging from 4 up to 17 were achieved. RRR was calculated as the ratio between $\rho_{ab}(300K)$ and $\rho_0 = \rho_{ab}(10K)$ rather than $\rho(T = 0)$ (see below and inset of figure 4). Our best value of the RRR ratio is about 4 times larger than the previous reported value⁴, thus confirming x-ray diffraction analysis indicating a low concentration of structural defects. BaNiS₂ does not exhibit any sign of superconductivity down to 40 mK. ρ_{ab} and ρ_c were approximated by using a Bloch-Grüneisen model of the resistivity :

$$\rho(T) = \rho_0 + \alpha_{el-ph} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^n \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^n \exp(x)}{(\exp(x) - 1)^2} dx \quad (3)$$

where the value of n indicates the scattering process and α_{el-ph} is proportional to $\lambda_{tr}\theta_D/\omega_p^2$ with λ_{tr} the electron-phonon coupling constant, and ω_p the plasma frequency which depends on carrier concentrations and effective masses and is assumed to be independent of the temperature²³. ρ_{ab} and ρ_c are well approximated up to 250 K and 200 K respectively if a dominant electron-phonon scattering mechanism is supposed, *i.e.* $n = 5$. The values of the Debye temperature extracted from the fit are almost identical for ρ_{ab} ($\theta_D = 330$ K) and ρ_c ($\theta_D = 332$ K) and very close to the value of 316 K issued from the low temperature specific heat. The addition of a supplementary term representing Einstein modes was not necessary to fit the resistivity as opposed to the specific heat. It suggests that charge carriers have a weak interaction with optical modes. Furthermore, the fact that $\rho(T)$ does not follow a T^2 behavior at low temperature indicates that electron-electron scattering process is negligible as compared to electron-phonon process. This confirms the analysis of the specific heat indicating low effective mass renormalization. The saturation of the in-plane and out-of-plane resistivities at high temperature is explained by the Mott-Ioffe-Regel limit.

The resistivity anisotropy ratio, ρ_c/ρ_{ab} is about 8 at 300 K with a maximum value of 10.5 at 110 K (inset of figure 4b). This is a much smaller value than in other two-dimensional transition metal compounds such as Sr_2RuO_4 ($\rho_c/\rho_{ab} \approx 200$), BaFe_2As_2 ($\rho_c/\rho_{ab} \approx 150$), and slightly doped $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($\rho_c/\rho_{ab} \approx 1000$)^{11,24,25}. That result is in accordance with band calculations that shows non-negligible band dispersions along k_z ^{3,18,19}. The decrease of ρ_c/ρ_{ab} at $T < 110$ K may indicate that interplane hopping is enhanced at low temperature as it is usually the case in quasi-2D systems. Our measurement on single crystal is in discrepancy with a previous one on c -axis oriented pelletized polycrystalline samples which gives a resistivity anisotropy ratio of the order of 10^3 ⁸. In the latter study, it seems that ρ_c is greatly enhanced, probably because of predominant charge scattering at the grain boundaries along the c -axis rather than perpendicular to it.

After reaching a plateau at $T < 20$ K the resistivity does not saturate as expected in a normal metal (inset of figure 4a). Instead, for $T < 5$ K, $\rho(T)$ decreases again and follows the relation $\rho(T) = \rho_0 + AT^n$ with $n = 1$ at $T < 1.5$ K. An exponent of 1 has been observed

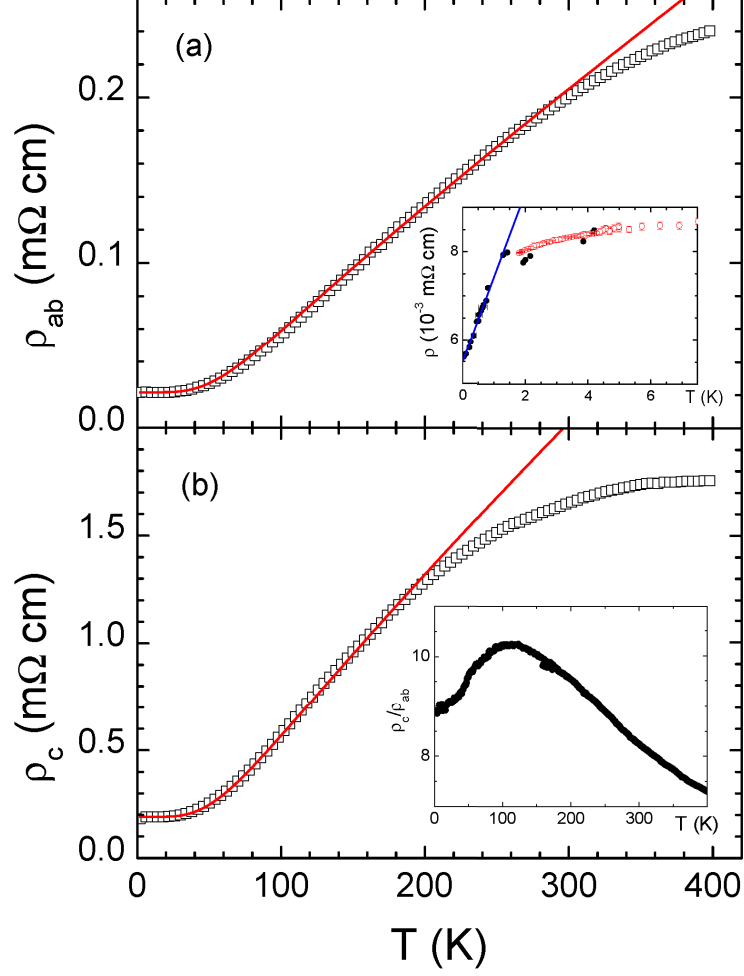


FIG. 4: ab -plane (a) and c -axis (b) resistivity of a representative BaNiS_2 single crystal with $RRR = 9.4$. Straight red lines are fit to equation 3. Inset of (a) shows the low temperature variations of the resistivity. A sample exhibiting a RRR of 15.8 was selected for that measurement. Black filled and red empty circles correspond to the measurements realised in dilution experiment and in PPMS, respectively. The blue straight line is a fit to the equation $\rho = \rho_0 + AT^n$ with $n = 1$, $A = 1.91 \times 10^{-3} \text{ m}\Omega \text{ cm K}^{-1}$ and $\rho_0 = 5.5 \times 10^{-3} \text{ m}\Omega \text{ cm}$. Inset of (b) shows the resistivity anisotropy ratio ρ_c/ρ_{ab} as a function of temperature.

in many other contexts including heavy fermions compounds close to the antiferromagnetic state (see Ref. 26 and references therein) and high- T_c superconducting cuprates^{27–29}. It is tempting to attribute the non-quadratic dependence of the resistivity to a spin-glass behavior³⁰, the vicinity of a first-order magnetic transition^{31,32} or of a quantum critical point²⁶. But because BaNiS_2 does not contain any magnetic impurity and is situated quite far from the

metal-insulator transition, all these scenarios should be ruled out. On the other hand, recent studies have shown that such a behavior can be explained by special features of the band structures of the Fermi liquid that influence the scattering geometry³³. These features, the probability of which is enhanced in two dimensional metals, include (i) a strongly energy-dependent DOS (for example at a van Hove singularity), (ii) the existence of specific nesting vectors of the Fermi surface, and (iii) thermally activated Umklapp processes at low band filling. As in BaNiS₂ the Fermi level falls in the proximity of a minimum in the DOS, a specific scattering process may be activated, thus canceling the conventional T -square behavior of $\rho(T)$ down to the lowest temperature. The latter hypothesis is supported by the strong variations of the Pauli-like susceptibility that, as explained above, can be understood by supposing a singularity in the density of states. The crossover from the linear regime to the smoothly increasing resistivity at $T \approx 5$ K could be explained either by the existence of an edge at extremely low energy in the thermal activation of the quasi-particles or by a reconstruction of the Fermi surface. More experiments in the limit of very low temperatures are required to enlighten this point.

Figure 5 displays the longitudinal and transverse components of the resistivity, ρ_{xx} and ρ_{yx} respectively, as a function of the magnetic field. A BaNiS₂ sample with RRR = 15.8 was chosen for that measurement. ρ_{xx} shows a strong variation as a function B which is amplified when T decreases. The magnetoresistance defined as $\Delta\rho_{xx}(B)/\rho_{xx}(0) = [\rho_{xx}(B) - \rho_{xx}(0)]/\rho_{xx}(0)$ does not exhibit any saturation up to 9 T and is of the order of 20 at 2 K in the present single crystal, which is comparable to the recently measured value in CuAgSe with high carrier mobilities³⁴. This is typical of nearly compensated semimetals as known since the discovery of a giant positive magnetoresistance in Bi³⁵. ρ_{yx} shows a linear B dependence at high temperature but non-linearity at low temperature. The fact that the sign of ρ_{yx} changes as a function of temperature or field confirms the semimetallic nature of BaNiS₂ as expected from band calculations and ARPES studies³. According to figure 6 we can claim the presence of at least two kinds of carriers with different mobilities because $\Delta\rho_{xx}(B)/\rho_{xx}(0)$ deviates from the scaling function $f(B/\rho(0))$ of the so-called Kohler's rule which applies in the case of constant mobilities all over the Fermi surface³⁶. While the magnetoresistance is quadratic with B at low field it deviates at high field to follow a $T^{1.8}$ behavior, indicating a weak dominance of one kind of carriers in the transport properties.

Carrier concentrations and mobilities are accessible by analyzing the conductivity tensors

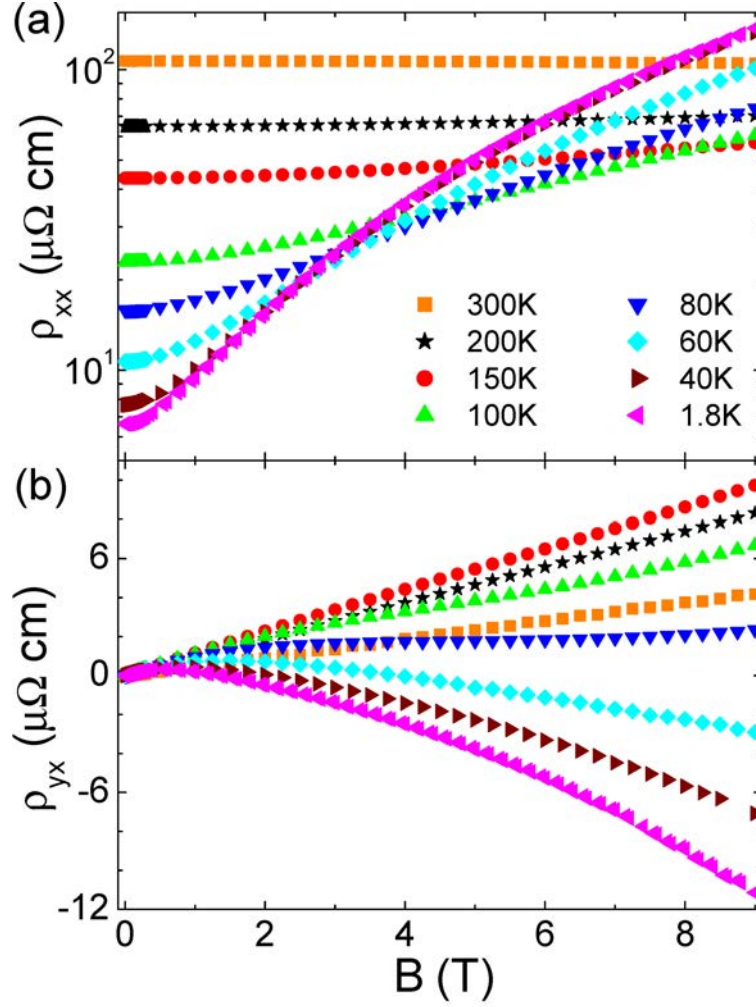


FIG. 5: (a) Transverse and (b) longitudinal magnetoresistances of a $BaNiS_2$ single crystal with $RRR = 15.8$. The magnetic field was applied perpendicular to the current.

which components are:

$$\sigma_{xx} = \sum_i \frac{|q_i| n_i \mu_i}{1 + (\mu_i B)^2} \quad (4)$$

$$\sigma_{xy} = \sum_i \frac{q_i n_i \mu_i^2 B}{1 + (\mu_i B)^2} \quad (5)$$

where q_i , n_i and μ_i are the charge, density and mobility of the carriers associated to the i^{th} band. One immediately see that in order to observe a significant field dependency of the conductivity, $\mu_i B$ in the denominator should not be negligible as compared to 1. When

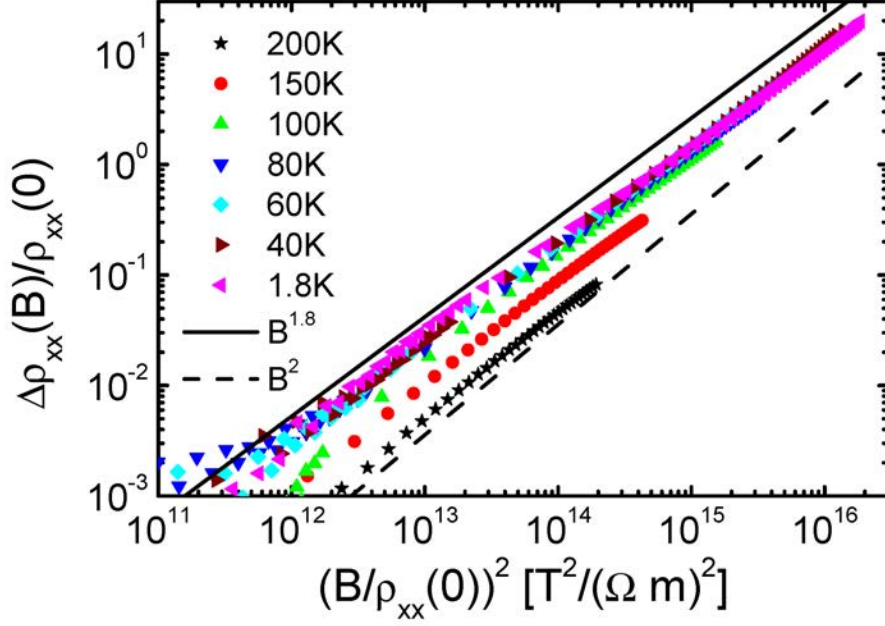


FIG. 6: Magnetoresistance $\Delta\rho/\rho(B=0)$ plotted as a function of $B^2/\rho^2(B=0)$.

this condition is realized, a simultaneous fit of the components of the conductivity tensor by equation 4 and 5 allow an extraction of the fitting parameters, *i.e.* n_i and μ_i .

As shown by figure 7 there is a strong field dependency of the conductivity up to 100 K and therefore all the parameters in eq. 4 and 5 were let free. A first attempt using two kinds of charge carriers mildly reproduced the experimental data. On the contrary, by using two types of hole (h_1 and h_2) and one type of electron carriers the fit gives fairly good adjustments. The combination of one type of hole and two types of electron carriers is not concluding. It is found that the carrier densities are independent of the temperature. Values for two samples with $\text{RRR} = 15.8$ and 7.8 are given in table I. We see that carrier densities do not depend on RRR, thus indicating that our BaNiS₂ samples exhibit very similar doping levels. All the values of carrier densities, ranging from $\sim 10^{19}$ to 10^{20} cm^{-3} are typical of semimetals. Furthermore, the disproportion between electrons and holes is of the order of 1% of the total number of charge carriers in favor of electrons, thus confirming that BaNiS₂ is a compensated semimetal. On figure 8 are shown the mobilities of the different carriers. It appears that while electrons and h_1 holes exhibit relatively similar mobilities, the mobility of h_2 holes is about 4 to 5 times larger. Values of $\sim 15.000 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ are achieved in the cleanest single crystals at low temperature, comparable to $\sim 20.000 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ in undoped CuAgSe³⁴.

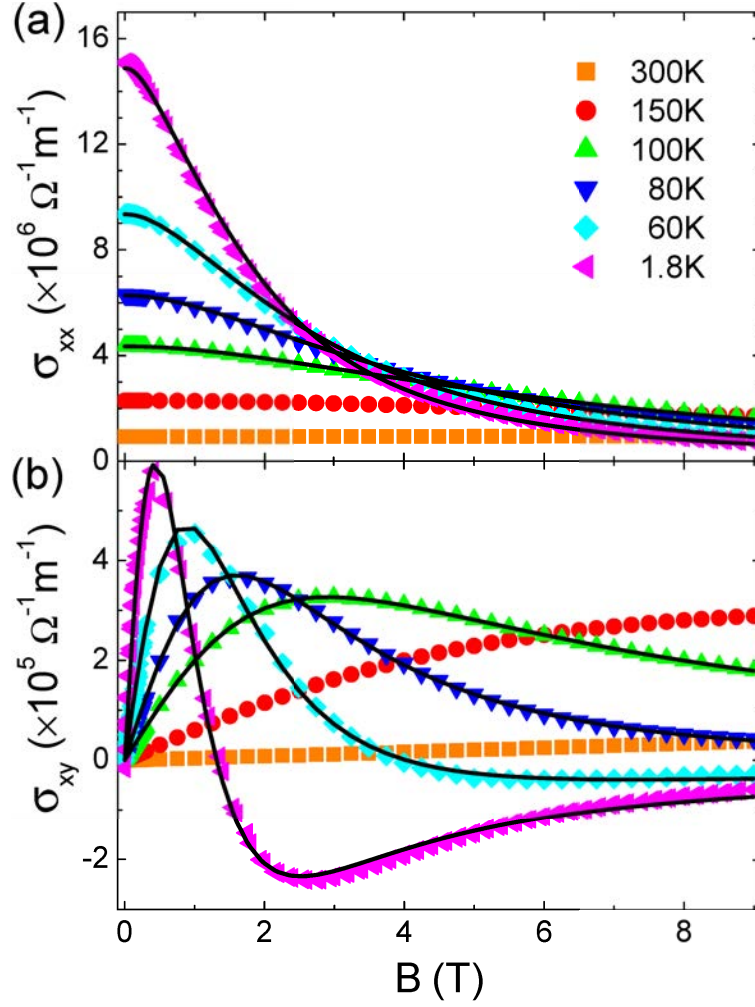


FIG. 7: (Color online) Components of the magneto-conductivity, (a) σ_{xx} and (b) σ_{xy} . Black solid lines are best fits to equation 4 and 5 using three kinds of carriers.

RRR	7.8	15.8
$n_e (\times 10^{19} \text{ cm}^{-3})$	8.20(8)	8.75(9)
$n_{h1} (\times 10^{19} \text{ cm}^{-3})$	7.07(14)	7.4(4)
$n_{h2} (\times 10^{19} \text{ cm}^{-3})$	0.92(2)	1.17(12)

TABLE I: Carrier densities for two different samples of BaNiS₂

The attribution of the three kinds of carriers to different pockets of the Fermi surface remains a difficult task, given the complexity of the Fermi surface. Nonetheless, h_2 holes

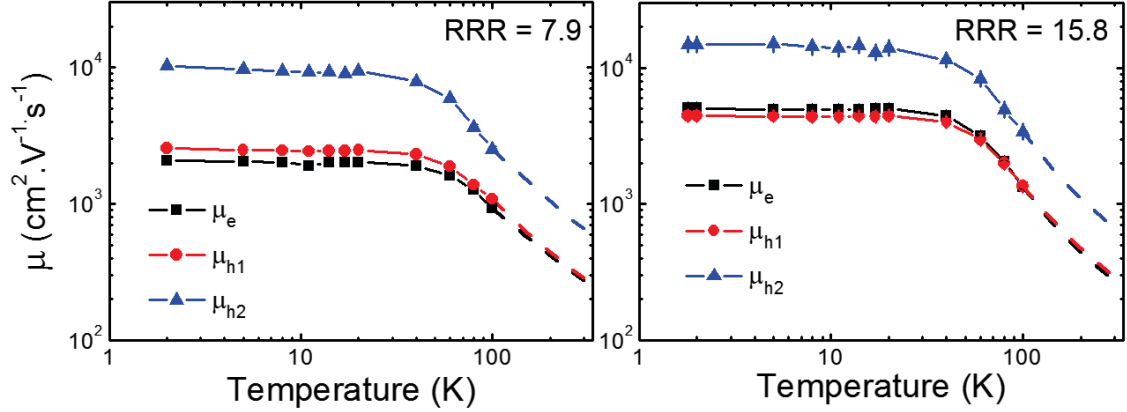


FIG. 8: (Color online) Mobilities extracted from the components of the conductivity tensor for two samples with (a) $RRR = 7.9$ and (b) $RRR = 15.8$. The dashed lines above 100 K are extrapolations of the low temperature mobility supposing $\mu_i \propto 1/T$.

have a high mobility even in the case of moderately high RRR and should come from bands with a large curvature at E_F . The existence of such states has been proved by DFT band calculations and ARPES ³. In fact, at approximatively mid-distance along the ΓM direction (called Q point), two bands crosses very near E_F . Taking into account their weak dispersion along k_z , these two bands result in a biconic-like Fermi surface. Because the two bands have different orbital characters, principally $d_{3z^2-r^2}$ and $d_{x^2-y^2}$ the cone is expected to be distorted without rotational symmetry. We think that h_2 holes should be attributed to that region of the Fermi surface and that magnetotransport measurements are a proof of the existence of the conic-like dispersion. The study of the velocity of these carriers as a function of doping should be an interesting topic.

IV. CONCLUSION

As a conclusion, rigorous measurements of the magnetic susceptibility, specific heat and magnetotransport properties of BaNiS₂ single crystals have been realized for the first time. $\chi(T)$ shows an enhanced temperature dependent contribution. The latter seems not to come from the Pauli susceptibility as the Sommerfeld coefficient in the specific heat is in accordance with the density of states from band calculations. While the susceptibility is almost isotropic, the resistivity is anisotropic with a maximum value of ρ_c/ρ_{ab} of ~ 10 which suggests a weakly two-dimensional band structure. Except at very low temperature, the

resistivity can be fully understood in terms of electron-phonon scattering. For $T < 10$ K, $\rho(T)$ displays a change of curvature and finally becomes T -linear at $T < 1.5$ K, which may be the consequence of an unusual electron-electron scattering mechanism. The magneto-conductivity tensor has been successfully explained by a three carriers model. The values of the carrier concentrations confirm the compensated semimetallic nature of BaNiS₂ and are constant with temperature. While the two majority carriers (h_1 holes and electrons) exhibit moderately high mobilities, the minority h_2 holes are governed by a very high mobility. For this reason they have been attributed to the biconic-like pocket present at the Q point of the Fermi surface.

Acknowledgments

A part of this work was supported by the University Pierre and Marie Curie under the "Programme émergence".

* `yannick.klein@imPMC.upmc.fr`

- ¹ J. Takeda, K. Kodama, H. Harashima, and M. Sato, J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 3564 (1994), URL <http://jpsj.ipap.jp/link?JPSJ/63/3564/>.
- ² K. Kodama, H. Fujishita, H. Harashina, S. Taniguchi, J. Takeda, and M. Sato, J. Phys. Soc. Jpn. **64**, 2069 (1995), URL <http://jpsj.ipap.jp/link?JPSJ/64/2069/>.
- ³ D. Santos-Cottin, Phys. Rev. Lett. (2015).
- ⁴ S. Shamoto, S. Tanaka, E. Ueda, and M. Sato, J. Cryst. Growth **154**, 197 (1995), ISSN 0022-0248, URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022024895002251>.
- ⁵ I. E. Grey and H. Steinfink, J. Am. Chem. Soc. **92**, 5093 (1970), <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja00720a015>, URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja00720a015>.
- ⁶ L. J. van der Pauw, Philips Res. Repts. **13**, 1 (1958).
- ⁷ X. F. Wang, T. Wu, G. Wu, R. H. Liu, H. Chen, Y. L. Xie, and X. H. Chen, New Journal of Physics **11**, 045003 (2009), URL <http://stacks.iop.org/1367-2630/11/i=4/a=045003>.
- ⁸ H. Kuriyaki, K. Tokunaga, S. Nishiyoka, and K. Hirakawa, J. Phys. IV France **3**, 277 (1993),

URL <http://dx.doi.org/10.1051/jp4:1993256>.

- ⁹ L. S. Martinson, J. W. Schweitzer, and N. C. Baenziger, Phys. Rev. B **54**, 11265 (1996), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.54.11265>.
- ¹⁰ R. Klingeler, N. Leps, I. Hellmann, A. Popa, U. Stockert, C. Hess, V. Kataev, H.-J. Grafe, F. Hammerath, G. Lang, et al., Phys. Rev. B **81**, 024506 (2010), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.81.024506>.
- ¹¹ X. F. Wang, T. Wu, G. Wu, H. Chen, Y. L. Xie, J. J. Ying, Y. J. Yan, R. H. Liu, and X. H. Chen, Phys. Rev. Lett. **102**, 117005 (2009), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.102.117005>.
- ¹² F. Ronning, T. Klimczuk, E. D. Bauer, H. Volz, and J. D. Thompson, Journal of Physics: Condensed Matter **20**, 322201 (2008), URL <http://stacks.iop.org/0953-8984/20/i=32/a=322201>.
- ¹³ G. M. Zhang, Y. H. Su, Z. Y. Lu, Z. Y. Weng, D. H. Lee, and T. Xiang, EPL (Europhysics Letters) **86**, 37006 (2009), URL <http://stacks.iop.org/0295-5075/86/i=3/a=37006>.
- ¹⁴ J.-Q. Yan, A. Kreyssig, S. Nandi, N. Ni, S. L. Bud'ko, A. Kracher, R. J. McQueeney, R. W. McCallum, T. A. Lograsso, A. I. Goldman, et al., Phys. Rev. B **78**, 024516 (2008), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.78.024516>.
- ¹⁵ B. Sales, M. McGuire, A. Sefat, and D. Mandrus, Physica C: Superconductivity **470**, 304 (2010), ISSN 0921-4534, URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921453410000651>.
- ¹⁶ S. L. Skornyakov, A. A. Katanin, and V. I. Anisimov, Phys. Rev. Lett. **106**, 047007 (2011), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.106.047007>.
- ¹⁷ S. L. Skornyakov, V. I. Anisimov, and D. Vollhardt, Phys. Rev. B **86**, 125124 (2012), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.86.125124>.
- ¹⁸ L. Matheiss, Solid State Com. **93**, 879 (1995), ISSN 0038-1098, URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0038109894009007>.
- ¹⁹ I. Hase, N. Shirakawa, and Y. Nishihara, J. Phys. Soc. Jpn. **64**, 2533 (1995), URL <http://jpsj.ipap.jp/link?JPSJ/64/2533/>.
- ²⁰ J. Heremans, C. H. Olk, and D. T. Morelli, Phys. Rev. B **49**, 15122 (1994), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.49.15122>.
- ²¹ S. Otake, M. Momiuchi, and N. Matsuno, Journal of the Physical Society of Japan **49**, 1824

- (1980), <http://dx.doi.org/10.1143/JPSJ.49.1824>, URL <http://dx.doi.org/10.1143/JPSJ.49.1824>.
- ²² J. Takeda, Y. Kobayashi, K. Kodama, H. Harashina, and M. Sato, J. Phys. Soc. Jpn. **64**, 2550 (1995), URL <http://jpsj.ipap.jp/link?JPSJ/64/2550/>.
- ²³ A. Bid, A. Bora, and A. K. Raychaudhuri, Phys. Rev. B **74**, 035426 (2006), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.74.035426>.
- ²⁴ Y. Maeno, H. Hashimoto, K. Yoshida, S. Nishizaki, T. Fujita, J. G. Bednorz, and F. Lichtenberg, Nature **372**, 532 (1994), URL <http://www.nature.com/nature/journal/v372/n6506/pdf/372532a0.pdf>.
- ²⁵ S. Komiya, Y. Ando, X. F. Sun, and A. N. Lavrov, Phys. Rev. B **65**, 214535 (2002), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.65.214535>.
- ²⁶ G. R. Stewart, Rev. Mod. Phys. **73**, 797 (2001), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.73.797>.
- ²⁷ R. A. Cooper, Y. Wang, B. Vignolle, O. J. Lipscombe, S. M. Hayden, Y. Tanabe, T. Adachi, Y. Koike, M. Nohara, H. Takagi, et al., Science **323**, 603 (2009), <http://www.sciencemag.org/content/323/5914/603.full.pdf>, URL <http://www.sciencemag.org/content/323/5914/603.abstract>.
- ²⁸ N. E. Hussey, R. A. Cooper, X. Xu, Y. Wang, I. Mouzopoulou, B. Vignolle, and C. Proust, Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences **369**, 1626 (2011), <http://rsta.royalsocietypublishing.org/content/369/1941/1626.full.pdf+html>, URL <http://rsta.royalsocietypublishing.org/content/369/1941/1626.abstract>.
- ²⁹ Y. Ando, S. Komiya, K. Segawa, S. Ono, and Y. Kurita, Phys. Rev. Lett. **93**, 267001 (2004), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.93.267001>.
- ³⁰ N. Rivier and K. Adkins, Journal of Physics F: Metal Physics **5**, 1745 (1975), URL <http://stacks.iop.org/0305-4608/5/i=9/a=014>.
- ³¹ N. Doiron-Leyraud, I. R. Walker, L. Taillefer, M. J. Steiner, S. R. Julian, and G. G. Lonzarich, Nature **425**, 595 (2003), URL <http://dx.doi.org/10.1038/nature01968>.
- ³² F. Rivadulla, J.-S. Zhou, and J. B. Goodenough, Phys. Rev. B **67**, 165110 (2003), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.67.165110>.
- ³³ J. M. Buhmann, Phys. Rev. B **88**, 245128 (2013), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/>

PhysRevB.88.245128.

- ³⁴ Y. Ishiwata, Y. Shiomi, J. S. Lee, M. S. Bahramy, T. Suzuki, M. Uchida, R. Arita, Y. Taguchi, and Y. Tokura, Nature Materials **12**, 512 (2013), URL <http://dx.doi.org/10.1038/nmat3621>.
- ³⁵ P. Kapitza, Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences **119**, 358 (1928), ISSN 0950-1207.
- ³⁶ M. Kohler, Ann. Phys. **424**, 211 (1938), ISSN 1521-3889, URL <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/andp.19384240124/abstract>.

5.2 Bilan des résultats

5.2.1 Propriétés magnétiques

Obtenir le comportement de χ_{ab} et χ_c , visible en figure 2, d'un monocristal de BaNiS_2 (paramagnétique métallique) en fonction de la température n'a pas été trivial. En effet, les signaux d'aimantation mesurés dans le monocristal de BaNiS_2 (taille : $1 \times 0.5 \times 0.3 \text{ mm}^3$, masse : 0.61 mg) étaient de l'ordre de 10^{-6} - 10^{-7} emu pour 1 Tesla. Ces faibles valeurs imposent l'utilisation d'un MPMS avec l'option VSM-SQUID. Malgré cet appareil, qui permet de mesurer des signaux très faibles, plusieurs difficultés lors des mesures ont été rencontrées. Difficultés notamment liées à la perte du centrage de l'échantillon lors de la descente en température à cause de la dilatation de la canne de mesure.

Dans le cas général la susceptibilité magnétique est définie par : $\chi_m = \frac{\partial M_{m,H}}{\partial H} \big|_{H=0}$. Une approximation linéaire des courbes $M(H)$ dans la gamme 0 - 1 Tesla a été effectuée pour simplifier l'extraction de χ . Des mesures d'aimantation en fonction du champ magnétique de 0 à 7 Tesla ont été réalisées à plusieurs températures dans la gamme [2, 400] K, voir figure 5.1. En dessous de 30 K les courbes d'aimantations suivant l'axe c , $M_c(H)$, ne sont plus linéaires à fort champs magnétiques. Nous ne constatons pas de perte de linéarité pour les courbes d'aimantations dans le plan- ab $M_{ab}(H)$ pour des températures comprises entre 2 et 400 K et pour des champs magnétiques allant jusqu'à 7 Tesla. L'hypothèse de linéarité est donc valable pour des champs jusqu'à 1 Tesla dans la gamme de température [2, 400] K suivant les deux directions.

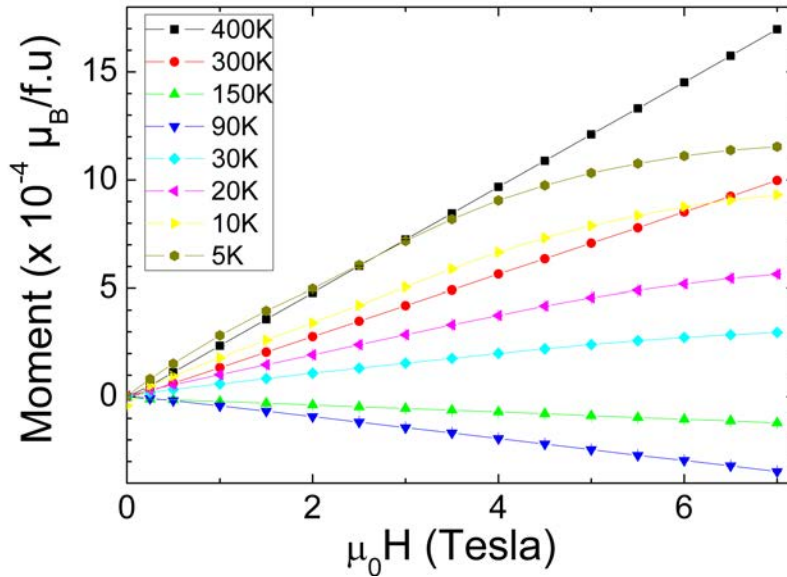


FIGURE 5.1 – Aimantation en fonction du champ magnétique dans la direction H perpendiculaire au plan- ab

$\chi_{avg}(T)$ moyennée suivant les deux directions présente un comportement similaire à celui déjà observé sur polycristaux [47, 70, 26]. Une augmentation linéaire de la susceptibilité en fonction de la température avec une pente de $4.2 \times 10^{-7} \text{ emu.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ est observée. Ce comportement est inhabituel dans un composé paramagnétique métallique où une susceptibilité constante est attendue. Plusieurs hypothèses permettent d'expliquer un comportement linéaire dans le cas d'une susceptibilité de Pauli donnée par l'équation (1) de l'article :

Une forte variation de la densité d'état (DOS) en fonction de l'énergie au voisinage du niveau de Fermi. Des calculs de la structure de bandes en DFT [49, 27, 15] ont mis en évidence un minimum de la DOS très proche de E_F dans BaNiS₂. Depuis l'équation (1), des calculs de la susceptibilité de Pauli ont été effectués en utilisant les résultats de la DOS avec $U = 3$ eV présentés dans le chapitre 4. Ces calculs permettent de reproduire un comportement linéaire de χ en fonction de la température, voir insert figure 2, mais avec des variations de χ d'environ un ordre de grandeur plus faible. Des calculs de la structure de bandes plus poussés, dans la Théorie du Champ Moyen Dynamique (DMFT), sont nécessaires pour reproduire précisément les fortes variations de la DOS causées par les corrélations électroniques. Cependant une renormalisation d'un ordre de grandeur de la masse effective serait nécessaire pour reproduire la susceptibilité mesurée.

Une susceptibilité de Van Vleck est proposée lorsque des effets importants de couplage spin-orbite sont présents, ce qui est justement observé en ARPES et prédit par les calculs. Des mesures de résonance magnétique nucléaire et des calculs DMFT permettraient de comprendre ce mécanisme.

L'aimantation M étant négligeable devant le champ magnétique H appliqué on considérera dans la suite de l'étude que $\mu_0 H \equiv B$.

5.2.2 Propriétés thermodynamiques

La chaleur spécifique C_p a été mesurée pour des températures comprises entre 400 à 2 K, voir figure 3 de l'article. La saturation de c_p à haute température est plus importante que la saturation prévue dans la loi de Dulong et Petit, à savoir $3R \times N = 99.8 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ou R est la constante des gaz parfait et N et le nombre d'atome différents dans une maille. Des modes d'Einstein ont été ajoutés dans le modèle de Debye pour prendre en compte la quantification des valeurs d'énergie de vibration des atomes en fonction de la température, voir équation (2). Il a été possible de reproduire l'allure de $C_p(T)$ avec un seul phonon optique d'énergie $\omega \cong 568$ K, voir le fit représenté en pointillés rouge dans la figure 3.

Depuis les basses températures, il a été possible d'extraire le coefficient de Sommerfeld, γ , qui représente la contribution de vibration des électrons, qui est égale à $3.09 \text{ mJ.K}^{-2}.\text{mol}^{-1}$. Cette valeur est en accord avec celle prédite par des calculs de structure de bandes [27] qui est de l'ordre de $2.5 \text{ mJ.K}^{-2}.\text{mol}^{-1}$. Cette concordance semble indiquer qu'une faible renormalisation des bandes à E_F est présente dans BaNiS₂. Une température de Debye égale à : $\theta \cong 316$ K à aussi pu être extraite des basses températures.

5.2.3 Propriétés de transport

La résistivité

Une trentaine de mesures de résistivité dans le plan-**ab**, ρ_{ab} , et suivant l'épaisseur, ρ_c , ont été réalisées sur des monocristaux de BaNiS₂. Comme discuté dans la section 3.1.2 page 66, les rapports de résistivité résiduels (RRR) sont très fluctuants suivant les batchs considérés mais aussi au sein d'un même batch, donnant au final des valeurs de RRR variant pour l'ensemble de ces mesures entre 3.2 et 16.9.

Un mécanisme d'interaction électron-phonon, modélisé par la formule de Bloch-Grüneisen en équation (3) a permis de reproduire le comportement général des courbes de résistivité $\rho_{ab}(T)$ et $\rho_c(T)$, voir figure 4. Une température de Debye $\theta_D \sim 330$ K comparable à celle obtenue via la chaleur spécifique à basse température a pu être déterminée. Le rapport de résistivité ρ_c/ρ_{ab} , visible en insert de la figure 4, montre une anisotropie électronique \sim

10 dans ce composé à 300 K suggérant un mécanisme de transport quasi-2D. Cependant, l'anisotropie électronique dans le composé $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$ avec $x = 0.28$, est de l'ordre de 170 à 300 K et de 400 à 2 K [64], indiquant un caractère moins 2D dans BaNiS_2 que dans le composé dopé proche de la TMI.

La magnéto-transport

Une étude de magnéto-transport est présentée pour deux monocristaux de RRR différents, à savoir 7.9 et 15.8. Les résistivités longitudinale (ρ_{xx}) et transverse (ρ_{yx}) sont représentées pour le cristal de RRR 15.8 en figure 5. ρ_{xx} présente une forte variation en fonction du champ magnétique amplifiée lorsque la température décroît. Une valeur de magnéto-résistance ($\Delta\rho_{xx}(B)/\rho_{xx}(0)$) d'environ 2 000% est observée à une température de 2 K et pour un champ magnétique de 9 Tesla, ce qui est souvent le cas dans les composés semi-métalliques. ρ_{yx} présente un comportement non linéaire de l'effet Hall en fonction du champ magnétique appliqué lorsque la température est inférieure à 150 K. Ceci reflète un caractère multi-bandes et la présence de mobilités élevées dans le système, confirmé par la règle de Kohler qui n'est pas respectée au moins pour des températures supérieures à 100 K, voir en figure 6. Cette règle prévoit une superposition des courbes de magnéto-résistance (MR) en fonction de $f(B/\rho(0))$ indépendamment de la température si le temps de diffusion τ est constant dans le système. La figure 6 indique une déviation du comportement de MR qui est $\propto B^2$ à faible champ et qui devient $\propto B^{1.8}$ à fort champ.

Afin d'effectuer une analyse quantitative des données de magnéto-transport, il a été nécessaire d'utiliser les équations du tenseur de conductivité décrites par le modèle de Drude. Ces équations permettent de décrire un système de conduction multi-bandes dans le cas où les effets du champ B dans la conductivité ne sont plus négligeables (c.a.d lorsque μB n'est pas négligeable devant 1). Ces équations des conductivités longitudinale et transverse sont indiquées en équation (4) et (5) respectivement. Les équations ci-dessous ont été utilisées pour remonter aux valeurs de conductivité σ_{xx} et σ_{xy} à partir des valeurs de résistivité ρ_{xx} et ρ_{yx} mesurées :

$$\sigma_{xx} = \frac{\rho_{xx}}{\rho_{xx}^2 + \rho_{yx}^2} \quad (5.1)$$

$$\sigma_{xy} = \frac{\rho_{yx}}{\rho_{xx}^2 + \rho_{yx}^2} \quad (5.2)$$

La figure 7 représente les conductivités σ_{xx} et σ_{xy} en fonction de B du cristal de RRR = 15.8. Pour chaque température, les courbes de conductivités ont été fittées simultanément depuis les équations (4) et (5) avec un programme réalisé en python basé sur la méthode des moindres carrés. Les paramètres libres étant les densités de porteurs et les mobilités associées. Les fits réalisés en prenant en considération deux voies de conduction différentes ont permis de reproduire qualitativement les courbures des conductivités. Cependant l'accord optimal expérience/théorie a été mise en évidence en utilisant trois voies de conduction à l'origine du transport (courbe en noir) : un porteur de type électrons et deux porteurs de types trous. Des essais ont été réalisés avec trois voies de conduction en forçant à considérer deux porteurs de type électrons et un porteur de type trous. Ces essais n'ont pas été concluant car les calculs n'ont jamais réussi à converger, ceci renforçant le modèle de fit proposé ci-dessus. L'analyse des conductivités a été réalisé pour

des températures allant jusqu'à 100 K incluse. En effet, au-dessus de cette température la courbure des conductivités n'est plus assez pertinente pour un modèle à 6 paramètres.

Les densités de porteur et leurs mobilités associées ont pu être extraites pour les deux monocristaux. Les valeurs des densités de porteur sont résumées dans le tableau I et la variation en température des mobilités associées est représentée en figure 8. Des densités de porteurs proches $n_e \simeq (n_{h1} + n_{h2})$ de l'ordre de $10^{19} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ confirment le caractère semi-métallique de BaNiS₂. Ces densités sont quasiment indépendantes de la température dans la plage de 2 - 300 K et cela indifféremment de la qualité cristalline de l'échantillon. Globalement les valeurs de mobilités sont constantes à basse température et commencent à diminuer pour des températures supérieures à 40 K. Une extrapolation des mobilités au dessus de 100 K est tracée en pointillé en supposant $\mu_i \propto 1/T$. Du fait d'une meilleure cristallinité de l'échantillon présentant le plus fort RRR, des mobilités plus élevées sont observées. Le comportement des mobilités est assez similaire pour μ_e et μ_{h1} , avec des valeurs de 2 300 et 4 700 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ à 2 K pour les RRR = 7.9 et 15.8 respectivement. Des mobilités beaucoup plus élevées ont été déterminées pour μ_{h2} , avec des valeurs égales à 10 300 et 14 800 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour les RRR = 7.8 et 15.8 respectivement. La valeur très élevée de cette dernière mobilité doit s'expliquer par une forte dispersion de bande à E_F. Une telle dispersion, formée par le croisement à mi-distance dans la direction ΓM (noté point Q) de deux bandes de symétrie orbitale différentes, a été observée dans les calculs de bandes et en ARPES [15].

5.3 Conclusions

Des mesures de susceptibilité magnétique, de chaleur spécifique et de magnéto-transport ont été réalisées pour la première fois sur monocristaux. La dépendance linéaire de la susceptibilité en température nécessite des études supplémentaires pour expliquer l'origine du mécanisme en jeu. La chaleur spécifique est en accord avec la DOS calculée en DFT. Alors que la susceptibilité est plutôt isotrope, la résistivité est anisotrope suggérant un mécanisme de diffusion électron-phonon plutôt-2D. Le tenseur de magnéto-conductivité est bien expliqué avec un modèle semi-métallique compensé avec 3 voies de conduction : des porteurs des trous (h_1) et d'électrons (e_1) largement majoritaires avec des mobilités modérées ainsi que des trous (h_2) minoritaires de très haute mobilité. Ces derniers sont attribué à la nappe de trous au point Q qui présente une dispersion conique.

"Some cause happiness wherever they go ; others, whenever they go."

Oscar Wilde

Chapitre 6

La structure électronique de BaNiS₂ – partie II

Ce chapitre présente la première étude de mesures d'oscillations quantiques (QO) réalisées sur BaNiS₂ par des mesures de magnéto-résistance et par des mesures de torque. La mesure des oscillations quantiques est une technique complémentaire à l'ARPES qui permet d'obtenir expérimentalement des informations sur la structure électronique d'un système. Ces résultats sont détaillés sous la forme d'un article intitulé : "Quantum oscillations study of the Fermi surface of BaNiS₂ with a remarkable spin-orbit interaction". Cet article présente une étude des QO en fonction de la température ainsi qu'une étude en fonction de l'angle θ formé par l'axe **c** du cristal et le champ magnétique appliqué.

6.1 Article : "Quantum oscillations study of the Fermi surface of BaNiS₂ with a remarkable spin-orbit interaction"

Les mesures des QO nous renseignent sur les aires et la géométrie des nappes de la surface de Fermi. Il est aussi possible d'en déduire les masses effectives et les valeurs du libre parcours moyen des différentes nappes observées. L'explication théorique du phénomène des oscillations quantiques ainsi que les méthodes de mesures utilisées ont été détaillées dans la section 2.2.4 page 56. Rappelons que l'observation expérimentale des QO nécessite : (i) Un libre parcours moyen des électrons suffisamment important. (ii) De très basses températures et/ou de très forts champs magnétiques appliqués.

Des mesures de magnéto-transport, effet Shubnikov de Haas (SdH), ont été réalisées dans un cryostat à dilution Helium 3 - Helium 4 au laboratoire Pierre Aigrain (LPA) à Paris en collaboration avec B. Placais, G. Feve et V. Freulon. Les QO ont été mesurées à une température d'environ 50 mK et à des champs magnétiques allant jusqu'à 14 Tesla. Les mesures d'QO ont été observées sur le monocristal du batch BNS9 de RRR = 15.8 déjà étudié en magnétotransport dans la section 5.1 page 105. Des mesures du torque magnétique, effet de Haas van Alphen (dHvA), ont été réalisées en collaboration avec A. Audouard et D. Vignolles sous champ magnétique pulsé allant jusqu'à 55 Tesla au Laboratoire National des Champs Magnétique Intense (LNCMI) de Toulouse. Le monocristal utilisé provient du batch BNS10. Une étude du torque pour des températures comprises entre 1.9 et 6.5 K, a été effectuée à θ fixé (17.5° et 34°), où θ représente l'angle entre l'axe **c** du cristal et le champ magnétique appliqué. Une étude de la dépendance angulaire du torque a été réalisée à 4.2 K pour des angles θ compris entre [-11.5° et 80.5°] +/- 1°.

Quantum oscillations study of the Fermi surface of BaNiS₂ with a remarkable spin-orbit interaction

Yannick Klein,^{1,*} David Santos-Cottin,¹ Alain Audouard,² David Vignolles,² Gwendal Feve,³ Vincent Freulon,³ Bernard Plaçais,³ Marine Verseils,¹ and Andrea Gauzzi¹

¹*Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC),
CNRS UMR 7590, Université Pierre et Marie Curie,
4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05*

²*Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses (UPR 3228 CNRS,
INSA, UFJ, UPS), 143 avenue de Rangueil, 31400 Toulouse*

³*Laboratoire Pierre Aigrain, Ecole Normale Supérieure,
CNRS UMR 8551, Université Pierre et Marie Curie,
24 rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05*

(Dated: March 20, 2015)

Abstract

By means of a combined study of Shubnikov de Haas and de Haas van Alphen oscillations on high-quality single crystals with a mean free path $l \sim 280$ Å, the Fermi surface of the BaNiS₂ semimetal quasi two-dimensional system has been investigated. The electronic properties unveiled by the present study is in accordance with *ab initio* band calculations that take into account spin-orbit coupling and Coulomb repulsion effects. Indeed, angular and temperature dependencies of quantum oscillations indicate the presence of only two pockets. A quasi two-dimensional electron-like one at Γ compensated by a hole-like one situated at approximately mid-distance along the ΓM (ZA) direction. The latter pocket contains very mobile charge carriers owing to its conic-like dispersion.

PACS numbers: 71.20.Ps, 71.18.+y, 71.38.Cn, 72.15.Lh

Keywords: transition metal sulphide, semimetal, BaNiS₂, quantum oscillations

I. INTRODUCTION

In the last decades much interest has been given to strongly correlated two-dimensional (2D) transition metal compounds in which doping and/or pressure control the metal-insulator transition (MIT). Notable examples are high- T_C cuprates and, more recently, Fe-based pnictides. The 2D Mott system $\text{Ba}(\text{Co,Ni})\text{S}_2$ is also notable owing to its very simple crystallographic structure is presented (Fig. 1). The transition metal sites at the center of edge-shared square pyramids with alternative up and down orientation above the basal plane (Fig. 1). The electronically active (Co,Ni)S layers are stacked together along the c -axis with BaS layers acting as a charge reservoir. The interlayer distance is approximately twice the metal-metal distance in the (Co,Ni)S plane. As a result, 2D-like electronic properties are expected. BaCoS_2 is an antiferromagnetic (AFM) Mott insulator with a Néel temperature, $T_N = 300 - 310$ K while BaNiS_2 is a Pauli paramagnetic metal¹. The MIT occurs at Ni content $x_{cr} \approx 0.22$. Since stoichiometric single crystals take the same structure in the whole range of substitution, the MIT is not linked to a structural transition. Nevertheless, Ni/Co substitution induces a more covalent behavior, increasing hopping interactions thus favoring the metallic state².

Although the above characteristics are also found in high- T_C cuprates, no evidence for superconductivity has been observed in $\text{Ba}(\text{Co,Ni})\text{S}_2$ neither upon doping³, nor under pressure up to 1.5 GPa⁴. It was invoked that the reasons for the absence of superconductivity in $\text{Ba}(\text{Co,Ni})\text{S}_2$ could be related to: (i) the multiband nature of the Fermi surface (FS), and (ii) the less two-dimensional characteristic of the electronic properties, as compared to La_2CuO_4 for example. (iii) The disorder on the metallic site is probably an obstacle too.

In a recent publication, we reported an investigation of the Fermi surface of BaNiS_2 by means of Angle Resolved Photo-Emission Spectroscopy (ARPES) and compared the results with the band calculated structure *ab initio* within the Density Functional Theory (DFT) in GGA approximation⁵. According to previous band calculations, a complex FS made of two hole-like and three electron-like sheets is expected^{6,7}. Our experimental data show that the band dispersion is modified by spin-orbit (SO) coupling effects and by electronic correlations when taken into consideration in band calculations. Thus, the inclusion of the SO interaction and of a Coulomb U parameter does indeed explain quantitatively the experimental band dispersion deduced from the ARPES data. Their main effect is the opening of a sizable ~ 50

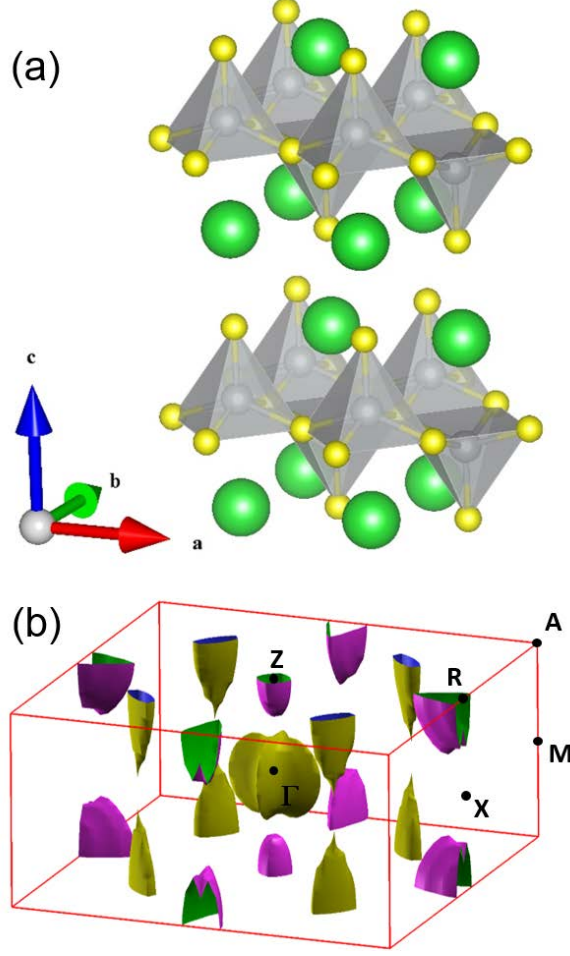


FIG. 1: (color online) (a) Crystallographic structure of BaNiS₂. Large green and small yellow spheres stand for Ba and S, respectively. Ni is represented by medium size grey spheres and sites at the center of the pyramids (b) Fermi surface computed from DFT calculations with $U = 3$ eV, see Ref. 5.

meV energy gap between two active bands near the Fermi level which results in a reduction of the closed hole-like pocket (S_1) situated at the center of the Brillouin zone (BZ) and the growing of the electron-like pocket (S_2) centered at Z. A significant band shift along XR results in a considerable volume reduction of one the two electron-like warped tubes (S_3), while the second one disappear. The study also suggests that the hole-like pocket centered at mid-distance along ΓM (Q point) with a bi-conical dispersion (S_4) is almost independent of SO effects and electronic correlations. Despite such improvement in the description of the band structure of BaNiS₂, some questions remain to be answered. It is not clear whether S_3 is experimentally observed as suggested by DFT or if the band is shifted slightly above

E_F in agreement with the ARPES data. The size of S_1 and S_2 is strongly dependent on the U parameter. Indeed, because U is precisely determined *ab initio*, a small band shift may change dramatically the FS due to the semimetallic properties. In order to improve the description of the Fermi surface of BaNiS₂ and elucidate the aforementioned questions, we performed Shubnikov-de Haas (SdH) and de Haas-van Alphen (dHvA) experiments. The measurement of quantum oscillations (QO) effects is a complementary technique to ARPES and benefits from strong advantages: (i) It is very sensitive to the bulk state and insensitive to the surface state, thus it constitutes a direct probe of the bulk Fermi surface. (ii) The k -space resolution in the three crystallographic directions is high enough to determine Fermi surface cross-sections with a resolution of 10^{-3} of the area of the BZ. (iii) The resolution in energy is also very high ($\Delta E \approx \mu_B B = 0.6$ meV for $B = 10$ T) so that one can access to the effective mass very close to the Fermi surface. Low temperatures and strong magnetic fields are required and only samples with a very high scattering time can be probed with quantum oscillations.

QO have played an important role in the determination of the electronic properties of strongly correlated systems. These measurements have enable the determination of Fermi surfaces in underdoped and overdoped cuprates⁸⁻¹⁰ and the recent improvement of their description¹¹. Concerning iron-based pnictides, the evolution of their electronic properties, including the mass renormalization, as a function of doping became accessible by QO (see Ref. 12 and references therein) which suggest the existence of a Dirac cone in the metallic phase of the parent compound, SrFe₂As₂¹³. In this paper, we report the first measurements of QO in BaNiS₂. Our analysis of dHvA and SdH data enabled us to establish a precise picture of the FS of BaNiS₂ by considering the semimetallic nature of BaNiS₂ (compensation of electrons and holes).

II. EXPERIMENTAL

Our samples were grown by using a self-flux technique described in detail elsewhere¹⁴. This technique yields high-quality platelet-like single crystals with dimensions of $\sim 1 \times 1 \times 0.1$ mm³. Samples with the best residual resistivity ratios, $\rho_{ab}(300K)/\rho_{ab}(10K) \approx 17$ were selected and QO were studied using two techniques: (1) SdH effect was first detected by a four-probe resistivity measurement that employs lock-in detection in a Oxford Kelvinox

400 dilution refrigerator equipped with a 16 T superconducting magnet. (2) dHvA effect in pulse magnetic fields of up to 55 T was then measured by means of a torque technique using a piezoresistive microcantilever¹⁵ at the LNCMI in Toulouse. The sample was fixed on the cantilever with N-type Apiezon grease. The θ angle between the normal to the ab -plane and the magnetic field was varied by a one-axis rotating sample holder. The variation of the piezoresistance of the cantilever is measured with a Wheatstone bridge with an ac excitation at a frequency of 63 kHz.

III. RESULTS AND DISCUSSION

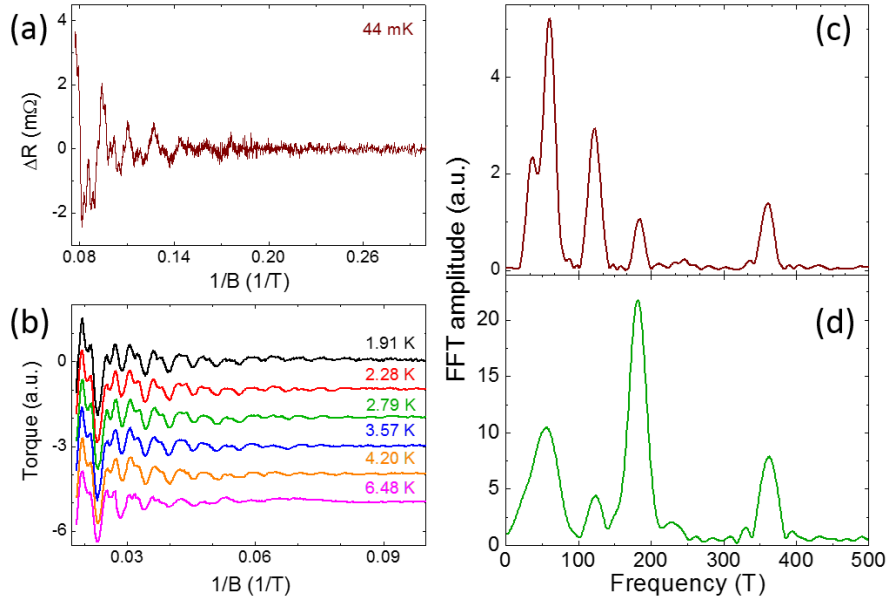


FIG. 2: (color online). (a) Oscillating part of the longitudinal magnetoresistance, ΔR measured at $T = 44$ mK. The resistivity was measured in a 4-point probe configuration while the magnetic field was swept at a rate of 10 G/s. (b) Oscillating part of the torque, $\Delta\tau$ at various temperatures explored. θ was set to $17(1)^\circ$. (c) and (d) show the Fourier transforms of ΔR and $\Delta\tau$ ($T = 2.28$ K) taken in the range of [5 - 13 T] and [10 - 55.2 T], respectively. A Blackman-type window was applied.

Figures 2 (a) and (b) show the oscillating parts of the longitudinal magnetoresistance and of the torque for various temperatures explored, respectively. In both experiments, (i) the amplitude of the oscillations rises with increasing field and (ii) oscillations are periodic

functions of $1/B$. (iii) Furthermore, the amplitude of the oscillatory torque rises with decreasing temperature. These three points are in agreement with the Lifshitz-Kosevich (LK) theory of QO according to which the first harmonic of each frequency F in the oscillating part of the magnetoresistance and the magnetisation follows the relation¹⁶:

$$\Delta R \text{ and } \Delta M \propto R_T R_D R_S \sin \left[2\pi \left(\frac{F}{B} - \Phi \right) \right] \quad (1)$$

where $R_T = \kappa m^*/B \sinh[\kappa T m^*/B]$, $R_D = \exp(-\kappa T_D m^*/B)$ and R_S are the thermal, Dingle and spin damping factors, respectively, with $\kappa = 2\pi^2 k_B m_0 / e\hbar \simeq 14.69$ T/K and $T_D = \hbar / 2\pi k_B \tau$ the Dingle temperature. m^* is the cyclotron effective mass in unit of the bare electron mass, m_0 . τ is the scattering time. Fourier transform of the oscillatory magnetoresistance (Fig. 2(c)) displays peaks at frequencies $F_\alpha = 37$ T, $F_\beta = 60.5$ T, $F_{\beta'} = 122$ T, $F_\gamma = 184$ T and $F_{\gamma'} = 361$ T while the Fourier transform of the oscillatory torque (Fig. 2(d)) displays peaks at frequencies $F_\beta = 60(6)$ T, $F_{\beta'} = 120(3)$ T, $F_\gamma = 182(1)$ T, and $F_{\gamma'} = 363(3)$ T. A supplementary tiny peak (not shown) sometimes appears at $F_{\gamma''} = 549(8)$ T. Because SdH experiment was carried out at low temperature, oscillations of low frequencies benefit from a higher resolution as compared to dHvA measurements. This is the reason why F_α is not always detected by the Fourier analysis of the oscillatory torque or it appears as a weak shoulder of the F_β peak. On one hand, according to figure 2(c), $F_{\beta'}$ and F_γ can be seen as second and third order harmonics of F_β while $F_{\gamma'}$ would be an independent frequency. On the other hand, figure 2(d) suggests that F_γ and F_β are not harmonics of the same QO while that $F_{\gamma'}$ and F_γ could be harmonics. Considering that the dHvA experiment was conducted at different temperatures with reproducible hierarchy of the Fourier amplitudes, the latter interpretation is more reliable. To confirm this point, we studied the Fourier amplitudes as a function of temperature at two different θ angles, 17° and 34.5° . The resulting values of cyclotron masses are reported in Table I. $m_{\gamma'}^*$ and $m_{\gamma''}^*$ were extracted from a complete analysis of the field dependence of the Fourier amplitudes, as illustrated on figure 3. This procedure was not possible in the case of m_α^* and m_β^* because of the limited resolution, therefore the latter two masses were extracted from a single fit in the 10 - 55.2 T range.

According to Table I it is clear that $m_{\gamma'}^* \approx 2m_\gamma^*$ and that $m_\gamma^* \neq 3m_\beta^*$. This shows the existence of three cyclotron orbits: α , β , and γ with harmonics F_α , F_β , $F_{2\beta}$, F_γ , $F_{2\gamma}$ and $F_{3\gamma}$ measured by our QO experiments.

θ (°)	$m_\alpha^*(m_0)$	$m_\beta^*(m_0)$	$m_\gamma^*(m_0)$	$m_{\gamma'}^*(m_0)$
17			0.39(12)	0.80(4)
34.5	~ 0.4	~ 0.6	0.41(12)	0.87(11)

TABLE I: Cyclotron masses for different orbits as a function of the angle θ between the applied field and the c-axis.

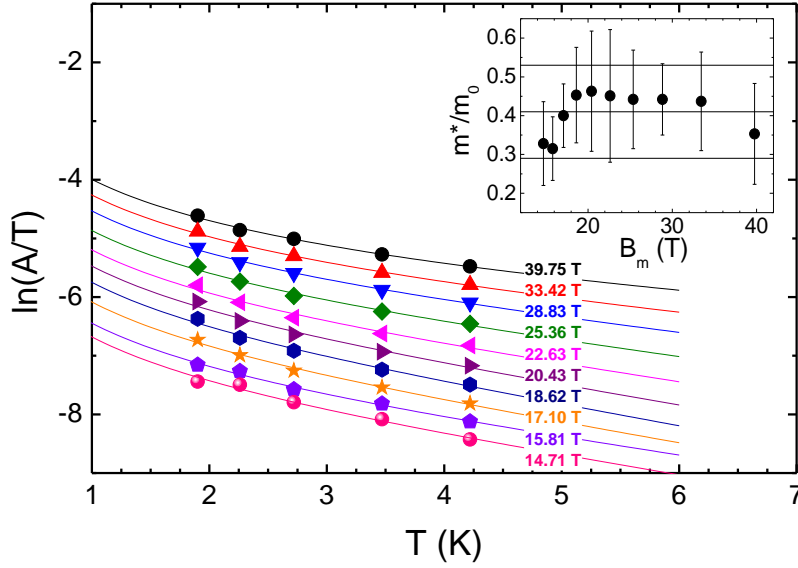


FIG. 3: (color online). $\ln(A/T)$ as a function of T at $\theta = 34.5^\circ$. A is the Fourier amplitude of F_γ determined at different mean magnetic fields, B_m by applying a Blackman-type window. Solid lines are fits to equation 1. The inset shows the normalized cyclotron mass, m^*/m_0 resulting from these fits. The mean value of m^*/m_0 is shown by the thick straight line.

Figure 4 is the so-called Dingle plot for the γ orbit at $\theta = 34.5^\circ$. From the linear fit of $\ln(A/R_T)$ vs $1/B_m$ a Dingle temperature $T_D = 10(3)$ K was extracted. By assuming a circular orbit with $v_F = \hbar k_F/m^*$, this corresponds to a scattering time $\tau = 1.2(4) \times 10^{-13}$ s⁻¹ corresponding to a mean free path, $l = 279(3)\text{\AA}$. The latter value is comparable to the largest values of mean free path estimated in high- T_C cuprates¹¹ and iron-based pnictides¹⁷.

In order to probe the band dispersion along k_z direction, we have performed a study

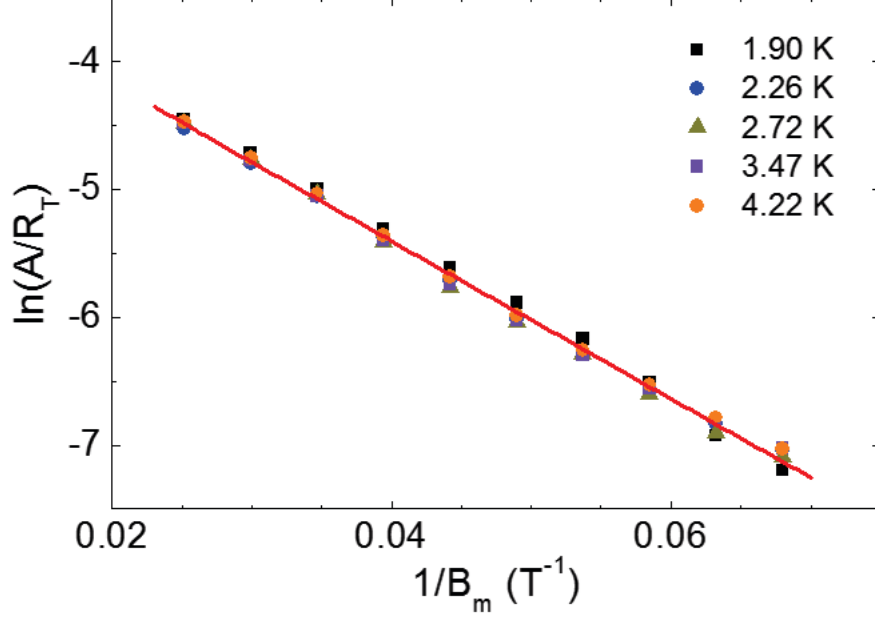


FIG. 4: (color online). Dingle plot realized at $\theta = 34.5^\circ$ for the frequency F_γ . The solid line is the best fit to eq. 1 with $m^*(34.5^\circ) = 0.41(12)m_0$ and $T_D = 10(3)$ K.

of the angular dependence θ $[-11.5$ to $80.5^\circ]$ $\pm 1^\circ$ of the cyclotron frequencies. A two-dimensional or weakly warped Fermi surface would result in a constant value of $F\cos(\theta)$. As shown by figure 5, this is not the case for the β and γ frequencies for $\theta \gtrsim 60^\circ$. Figure 5 also indicates that β and γ orbits belong to two different pockets. Indeed, if this was not the case the two curves would cross at a given Yamaji angle¹⁸. One may also wonder if the α orbit would belong to the same Fermi surface of the β or γ orbits. Different cyclotron masses, $m_\alpha^* \neq m_\beta^*$ suggest that α and β cover different Fermi sheets. On the other hand, $m_\alpha^* \sim m_\gamma^*$, therefore the α and γ orbits may belong to same sheet as discussed further below. It is noticed that F_β and F_γ are well approximated by the equation :

$$F(\theta) \cos(\theta) = \frac{F(0)}{\sqrt{1 + \xi^2 \tan^2(\theta)}} \quad (2)$$

which describes an ellipsoidal Fermi surface sheet derived from standard parabolic bands, where $\xi = k_F^{xy}/k_F^z$ is the ratio of the major to minor semiaxes. Here $k_F^z > k_F^{xy}$ because $F\cos(\theta)$ decreases with increasing θ . Supposing a circular cross section in the $k_x k_y$ - plane, k_F^{xy} is related to $F(0)$ through the Onsager relation : $k_F^{xy} = \sqrt{\frac{2e}{h} F(0)}$. At low angles, β

and γ are reasonably well approximated by non-dispersed Fermi surfaces where cyclotron masses follow the relation $m^*(0) = m^*(\theta)\cos(\theta)$. The cross section area, together with ξ and $m^*(\theta = 0)$ is given in Table II. All the orbits exhibit very small areas in agreement with a picture of low carrier density in BaNiS₂ ⁶. ξ ratios of 0.24(2) and 0.179(4) correspond to k_F^z/c^* ratios of 0.51(6) and 1.15(4) for the β and γ pockets, respectively. Therefore the β pocket is approximated by an elongated ellipsoid but a value of $k_F^z/c^* > 1$ for the γ is theoretically impossible. This means that the ellipsoid model captures the dispersion up to $\theta = 80^\circ$ but would be erroneous at higher angles. It is then reasonable to consider γ as the maximal orbit of a two-dimensional warped tube running along c^* . In this context α could be the minimal orbit of the warped tube.

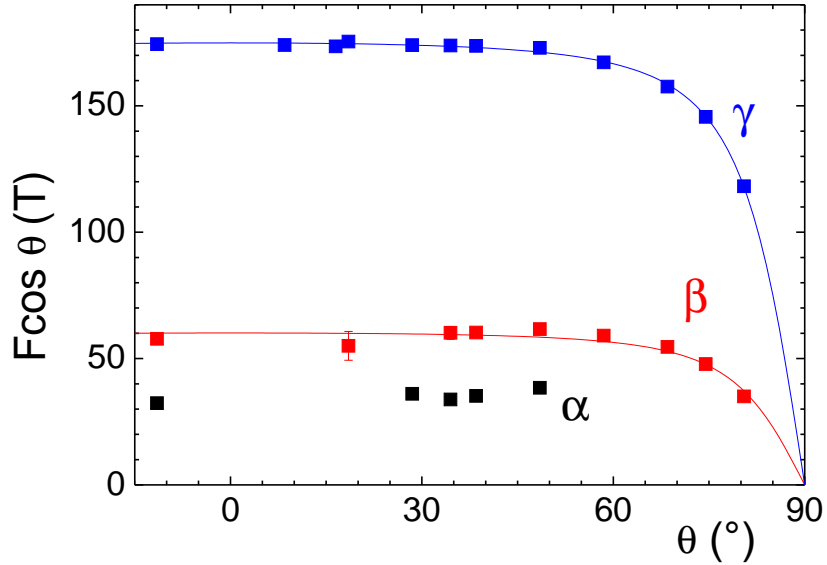


FIG. 5: (color online). Observed dHvA frequencies plotted as $F \cos(\theta)$ vs θ at $T = 4.22$ K. Error bars at 17° and 34.5° , sometimes smaller than symbols, are given by the temperature dependence of the frequencies. For β and γ orbits, experimental data points were approximated by the ellipsoid model (eq. 2).

As a summary of our study of QO in BaNiS₂, two pockets are proposed assuming that circular cross sections in the $k_x k_y$ plan (see Fig. 6). The larger one, denoted as S_2 is a warped tube with minimal and maximal orbits α and γ , respectively. A sinusoidal dispersion along k_z was assumed, which gives similar cross sections as obtained from the ellipsoid

Orbit	F (T)	% of BZ	$m^*(0)$ (m_0)	ξ
α	36(7)	0.17(4)	~ 0.3	
β	63(3)	0.30(2)	~ 0.5	0.24(2)
γ	176(1)	0.839(5)	0.36(11)	0.179(4)

TABLE II: Properties of the three detected orbits projected in the $k_x k_y$ -plane, including the area as a percentage of the BZ cross section area ($4\pi^2/a^2$), the effective mass and the ratio of the major to minor semiaxes for hypothetical ellipsoidal Fermi surfaces, $\xi = k_F^{xy}/k_F^z$ (see the text).

model at sufficiently low angles. Assuming that dispersion, the total volume of S_2 is $V_2 = 6.4(6) \times 10^{-3} \text{\AA}^{-3}$. The smaller pocket, denoted as S_4 is an elongated ellipsoid. This leads to a single frequency F_β in quantum oscillations. This sheet covers half of the BZ along the k_z -direction and its total volume is $V_4 = 1.5(4) \times 10^{-3} \text{\AA}^{-3}$.

In order to assign a position in the BZ to these pockets we will compare the above scenario with band structure calculations, photoemission spectroscopy as well as magnetotransport properties^{5,19}. According to the magnetotransport study, BaNiS₂ is a semimetal very close to compensation, with a charge unbalance of only 1% in favor of electrons. Three kinds of carriers are found : majority n_1 electrons and p_1 holes with a moderately high mobility, and minority p_2 holes with a very high mobility. We see that the volume of S_2 is approximatively four times the one of S_4 . Therefore, in order to explain carrier compensation, S_2 and S_4 must have different electronic characters and the former should occupy the Γ point while the latter should be repeated four times, according to tetragonal symmetry of BaNiS₂. Accordingly, the total number of holes and electrons is of the order of $\sim 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, in accordance with results from magnetotransport properties.

According to the band dispersion deduced from ARPES data, only two pockets are observed : an electron-like one at the center of the BZ and a hole-like one at mid-distance along ΓM . This allows us to propose the Fermi surface of the figure 6 in which S_2 has α and γ orbits centered at Γ and Z, respectively while β is located at $k_z = \pi/c$.

The proposed FS with only two pockets is in contrast with previous DFT band calculations which show five pockets^{6,7}. This discrepancy is explained by the absence of relativists and U-effects in the calculation⁵ (see Fig. 1). The two latter effects have important consequences on the band structure in the vicinity of the Fermi level : Specifically, the

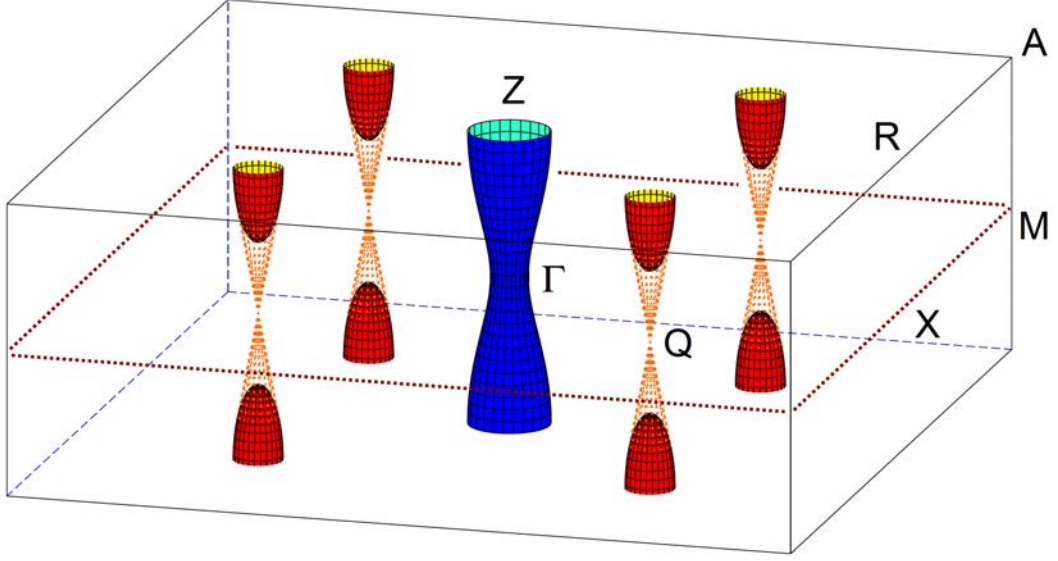


FIG. 6: (color online). Proposed Fermi surface of BaNiS₂ according to the study of quantum oscillations and assuming circular orbits in the $k_x k_y$ -plane. The blue warped cylinder represents S_2 with minimal and maximal α and γ orbits, respectively. The red ellipsoid represents S_4 with β extremal orbit and is prolonged to the Q point with orange dashed lines showing the conic dispersion.

S_3 electron-like pocket centered at R tends to disappear. Indeed, this pocket should correspond to frequencies of the order of 300 T, not observed either in dHvA or in SdH experiment. To explain this observation, it is possible that the band responsible for that pocket is shifted slightly above E_F . At Γ , a sizable shift of the bands is responsible for the growing in k_z direction of the small electron-like pocket at Z (S_2) at the expenses of the large hole-like pocket at Γ (S_1). The disappearance of S_1 remains to be confirmed. It may reflect a strong effect due to electronic correlations not accurately described by the DFT + U calculations. A better resolution of F_α and a more detailed study of quantum oscillations at large θ -values are necessary to investigate the possibility of a Yamagi angle and confirm the shape of S_2 . On the other hand, the band responsible for the S_4 pocket are almost unaffected by SO and electronic correlations. According to DFT, this pocket should merge to respect the nearly bi-conic dispersion at the Q point. This dispersion is not confirmed by our study because this would require measurements of QO at larger angles and as a function of temperature, as explained in Ref. 13. The volume in the conic portion of the pocket is negligible, which does not change the above picture of carrier concentrations.

The highly mobile h_2 holes observed in magnetotransport measurements are assigned to that conic-like portion while the less mobile h_1 hole are assigned to the ellipsoid-like portion.

In conclusion, we have measured Shubnikov-de Haas and de Haas-van Alphen oscillations for the first time in high-quality single crystals of the undoped BaNiS₂ compensated semimetal. A mean free path of the order of 280 Å indicates the low concentration of defects. We detected three independent main frequencies corresponding to small cyclotron orbits which cover less than 1% of the BZ cross section area in the $k_x k_y$ -plane. Our analysis of the angular dependencies of these frequencies suggest the existence of two pockets. The first one is a 2D warped tube containing electrons and centered on the Γ Z axis. The second one is a hole-like pocket situated at mid-distance along Γ M (ZA). For the latter one, the measured frequency indicates a conventional ellipsoidal shape due to parabolic bands. The portion of this pocket which could not be probed should display a conic-like dispersion according to band calculations and magnetotransport properties. This could be confirmed by further study of the cyclotron mass as a function of the field angle. The latter model of the Fermi surface of BaNiS₂ is significantly different from the FS calculated previously^{6,7} but in better agreement with improved DFT simulations that include spin-orbit effects together with electron-electron correlations.

Acknowledgments

A part of this work was supported by the University Pierre and Marie Curie under the "Programme émergence". We acknowledge the support of the LNCMI-CNRS, member of the European Magnetic Field Laboratory (EMFL).

* `yannick.klein@impmc.upmc.fr`

¹ L. S. Martinson, J. W. Schweitzer, and N. C. Baenziger, Phys. Rev. B **54**, 11265 (1996), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.54.11265>.

² S. R. Krishnakumar, T. Saha-Dasgupta, N. Shanthi, P. Mahadevan, and D. D. Sarma, Phys. Rev. B **63**, 045111 (2001), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.63.045111>.

- ³ J. Takeda, K. Kodama, H. Harashima, and M. Sato, J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 3564 (1994), URL <http://jpsj.ipap.jp/link?JPSJ/63/3564/>.
- ⁴ Y. Yasui, H. Sasaki, M. Sato, M. Ohashi, Y. Sekine, C. Murayama, and N. Mri, Journal of the Physical Society of Japan **68**, 1313 (1999), <http://dx.doi.org/10.1143/JPSJ.68.1313>, URL <http://dx.doi.org/10.1143/JPSJ.68.1313>.
- ⁵ D. Santos-Cottin, G. Lantz, , M. Casula, Y. Klein, E. Papalazarou, M. Marsi, and A. Gauzzi, Submitted to Phys. Rev. Lett. (2015).
- ⁶ L. Matheiss, Solid State Com. **93**, 879 (1995), ISSN 0038-1098, URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0038109894009007>.
- ⁷ I. Hase, N. Shirakawa, and Y. Nishihara, J. Phys. Soc. Jpn. **64**, 2533 (1995), URL <http://jpsj.ipap.jp/link?JPSJ/64/2533/>.
- ⁸ N. Doiron-Leyraud, C. Proust, D. LeBoeuf, J. Levallois, J.-B. Bonnemaïson, R. Liang, D. A. Bonn, W. N. Hardy, and L. Taillefer, Nature **447**, 565 (2007), URL <http://dx.doi.org/10.1038/nature05872>.
- ⁹ A. F. Bangura, J. D. Fletcher, A. Carrington, J. Levallois, M. Nardone, B. Vignolle, P. J. Heard, N. Doiron-Leyraud, D. LeBoeuf, L. Taillefer, et al., Phys. Rev. Lett. **100**, 047004 (2008), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.100.047004>.
- ¹⁰ B. Vignolle, A. Carrington, R. A. Cooper, M. M. J. French, A. P. Mackenzie, C. Jaudet, D. Vignolles, C. Proust, and N. E. Hussey, Nature **455**, 952 (2008), URL <http://dx.doi.org/10.1038/nature07323>.
- ¹¹ S. E. Sebastian, N. Harrison, F. F. Balakirev, M. M. Altarawneh, P. A. Goddard, R. Liang, D. A. Bonn, W. N. Hardy, and Lonzarich, Nature **511**, 61 (2014), <http://dx.doi.org/10.1038/nature13326>, URL <http://dx.doi.org/10.1038/nature13326>.
- ¹² A. Carrington, Reports on Progress in Physics **74**, 124507 (2011), URL <http://stacks.iop.org/0034-4885/74/i=12/a=124507>.
- ¹³ M. Sutherland, D. J. Hills, B. S. Tan, M. M. Altarawneh, N. Harrison, J. Gillett, E. C. T. O'Farrell, T. M. Benseman, I. Kokanovic, P. Syers, et al., Phys. Rev. B **84**, 180506 (2011), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.84.180506>.
- ¹⁴ S. Shamoto, S. Tanaka, E. Ueda, and M. Sato, J. Cryst. Growth **154**, 197 (1995), ISSN 0022-0248, URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022024895002251>.
- ¹⁵ E. Ohmichi and T. Osada, Review of Scientific Instruments **73**, 3022 (2002), URL <http://>

scitation.aip.org/content/aip/journal/rsi/73/8/10.1063/1.1491999.

- ¹⁶ D. Shoenberg, *Magnetic Oscillations in Metals* (Cambridge University Press, Cambridge, England, 1984).
- ¹⁷ J. G. Analytis, C. M. J. Andrew, A. I. Coldea, A. McCollam, J.-H. Chu, R. D. McDonald, I. R. Fisher, and A. Carrington, Phys. Rev. Lett. **103**, 076401 (2009), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.103.076401>.
- ¹⁸ K. Yamaji, Journal of the Physical Society of Japan **58**, 1520 (1989), <http://dx.doi.org/10.1143/JPSJ.58.1520>, URL <http://dx.doi.org/10.1143/JPSJ.58.1520>.
- ¹⁹ D. Santos-Cottin, M. Verseils, G. Feve, V. Frelon, B. Placais, A. Gauzzi, and Y. Klein, Submitted to Phys. Rev. B. (2015).

6.2 Bilan des résultats

Les mesures de magnéto-résistance et de torque sous fort champ magnétique et à basse température ont permis de mettre en évidence les oscillations quantiques dans BaNiS₂, voir figure 2. Une analyse de la transformée de Fourier de ces QO révèle la présence de 4 à 6 fréquences suivant l'angle et la température de la mesure de torque : $F_\alpha = 37$ T, $F_\beta = 60(6)$ T, $F_{\beta'} = 120(3)$ T, $F_\gamma = 182(1)$ T, $F_{\gamma'} = 363(3)$ T et $F_{\gamma''} = 549(8)$ T. Ces fréquences sont en accords avec celles obtenues par les mesures de l'effet Shubnikov de Haas. L'amplitude des pics des QO et leurs fréquences suggèrent que $F_{\beta'}$ est la seconde harmonique de F_β et que $F_{\gamma'}$ et $F_{\gamma''}$ sont respectivement la seconde et la troisième harmonique de F_γ . Cependant une incertitude entre les mesures de torque et de magnéto-transport ne permet pas de certifier que F_γ n'est pas la troisième harmonique de F_β .

6.2.1 Dépendance en température

L'étude des amplitudes de Fourier en fonction de la température effectuée à $\theta = 17^\circ$ et 34.5° confirme le point ci-dessus. En effet, il a été possible d'extraire les masses cyclotron (m^*) de chaque fréquence grâce à une analyse des amplitudes de Fourier en fonction d'une gamme de champ magnétique moyen pour chaque température, voir figure 3. Les valeurs de ces masses sont indiquées dans le tableau I. Nous constatons que $m_{\gamma'}^* \approx 2m_\gamma^*$ et que $m_\gamma^* \neq 3m_\beta^*$. Ceci nous indique que F_γ n'est pas la troisième harmonique de F_β et donc qu'il existe trois orbites cyclotron α , β , et γ les autres fréquences étant des harmoniques.

De la dépendance en température, il a aussi été possible d'extraire la température de Dingle (T_D) (voir équation Lifshitz-Kosevich et figure 4) de l'orbite γ : $T_D = 10(3)$ K. Cette température correspond à un temps moyen entre deux collisions $\tau = 1.2(4) \times 10^{-13}$ s⁻¹ et a un libre parcours moyen, $l = 279(3)$ Å, en supposant une orbite circulaire avec $v_F = \hbar k_F / m^*$.

6.2.2 Dépendance angulaire

L'analyse de la dépendance angulaire de la fréquence de chaque orbite donne une indication sur la géométrie suivant la direction k_z de la nappe correspondant à l'orbite (aux orbites si la nappe contient plusieurs surfaces extremums). En effet, une poche strictement 2D (cylindre d'axe k_z) devrait donner une valeur constante de $F \cos(\theta)$. De la figure 5, il est possible d'approximer à bas angles les 3 orbites comme des cylindres. Ceci a permis d'extraire la valeur des masses cyclotron à $\theta^\circ = 0$ de chacune des orbites, voir tableau II. Les masses cyclotron $m_\alpha^* \neq m_\beta^*$ suggèrent que les orbites α et β proviennent de nappes différentes. D'un autre côté, $m_\alpha^* \sim m_\gamma^*$, ce qui laisse la possibilité pour les orbites α et γ de provenir de la même nappe.

L'approximation effectuée à bas angles n'est évidemment plus possible à fort θ pour les orbites β et γ . Une approximation ellipsoïdale donnée par l'équation (2) reproduit correctement la dépendance de $F \cos(\theta)$ de ces deux orbites dans toute la gamme d'angles θ mesurée. Néanmoins, la poche ellipsoïdale formée par l'orbite γ aurait selon le fit une valeur du grand axe (k_F^z) supérieure à c^* avec $k_F^z / c^* = 1.15(4)$, ce qui est théoriquement impossible. Cela signifie que le modèle ellipsoïdale de la nappe γ n'est plus valable pour des angles $\theta > 80^\circ$. Il est donc raisonnable de supposer que cette nappe ressemble à un cylindre modulé suivant la direction k_z avec γ et α les orbites de rayon maximale et minimale respectivement.

6.3 Conclusions

Pour résumer cette étude d'QO de BaNiS₂, nous proposons deux nappes que nous avons supposé de section circulaire dans nos analyses :

- (1) La plus importante, notée S₂ ressemble à un cylindre modulé suivant k_z par une dispersion sinusoïdale, composé des orbites α et γ , qui sont respectivement les orbites de rayon minimale et maximale. Le volume de la poche S₂ est approximé à $V_2 = 6.4(6) \times 10^{-3} \text{\AA}^{-3}$.
- (2) La plus petite, notée S₄ est une ellipsoïde allongée due à la fréquence F_β qui couvre la moitié de la direction c^* de la ZB, pour un volume total $V_4 = 1.5(4) \times 10^{-3} \text{\AA}^{-3}$.

Dans le but d'assigner à nos deux nappes S₂ et S₄ leurs positions dans la surface de Fermi, il a été nécessaire de relier ces résultats aux résultats des deux précédents chapitres :

Les mesures de magnéto-transport indiquent que BaNiS₂ est un semi-métal compensé avec trois voies de conduction : des trous (p_1) et des électrons (e_1) largement majoritaires qui présentent des mobilités modérées ainsi que des trous (p_2) minoritaires avec une très hautes mobilités.

La dispersion des bandes obtenue par ARPES indique la présence d'une unique nappe d'électrons plutôt 2D centrée en $\Gamma(Z)$ et d'une nappe de trous à mi-distance suivant la direction ΓM (ZA) qui ne semble pas se fermer suivant k_z .

Les calculs de bandes précédemment publiés [49, 27] prédisent 5 nappes au niveau de Fermi. Cependant, en considérant l'effet du couplage spin-orbite (SO) et des corrélations électroniques dans le système, nous avons constaté un meilleur accord avec les résultats d'ARPES, voir la surface de Fermi calculée en GGA + $U = 3$ eV en figure 1. L'effet du couplage SO et des corrélations dans la structure électronique tendent à faire disparaître les poches d'électrons (S₃ et S₅) centrées en R. Ces effets tendent aussi à faire disparaître la poche de trous (S₁) centrée en Γ en faveur de la poche d'électrons (S₂) centrée en Z qui se développe. La poche de nappe (S₄) positionnée à mi-distance suivant la direction ΓM (point Q) n'est que peu influencée par l'effet de U , lui permettant de conserver sa dispersion quasiment bi-conique en Q. Cette dispersion bi-conique autour de $k_z = 0$ n'est pas visible dans la surface de Fermi présentée dans la figure 1 car les sections en jeu sont tellement faible que le calculs n'a pas assez de résolution pour les considérer.

En accord avec ces précédents résultats, nous proposons la surface de Fermi visible en figure 6. Elle contient la nappe S₂ formée par les orbites α et γ centrée en Γ et Z, respectivement ainsi que la nappe S₄ positionnée à mi-distance suivant la direction ΓM (ZR) formée par l'orbite β placée à $k_z = \pi/c$. S₄ a été prolongée par une dispersion bi-conique jusqu'au point Q. On suppose que cette dispersion n'est pas observée par nos mesures d'QO à cause des fréquences engendrées par la section trop faible pour être détectées et à cause de la difficulté de réaliser l'étude angulaire à très forts angles ($\theta > 80^\circ$). Cette proposition est cohérente avec les résultats précédents. Cela permet de conserver le caractère semi-métallique compensé de BaNiS₂ ainsi que les trois voies de conduction. Un nombre total de trous et d'électrons de l'ordre de $\sim 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ peut être calculé, en accord avec les résultats de magnéto-transport. En effet, la nappe S₄, dont la forme ressemble finalement assez à une "flûte de champagne" sans son pied, contient deux dispersions différentes suivant k_z . Elles permettent d'expliquer la présence des deux porteurs trous p_1 et p_2 observés en magnéto-transport. La haute mobilité des porteurs p_2 minoritaire permet d'être expliquée par la dispersion bi-conique présente dans S₄ et centrée au point Q.

"They say a little knowledge is a dangerous thing, but it's not one half so bad as a lot of ignorance."

Terry Pratchett

Conclusions et Perspectives

Dans ce manuscrit, nous avons présenté une étude systématique des propriétés structurales électroniques et de transport de la phase métallique BaNiS₂ précurseur de la MIT. Les résultats les plus marquants sont les suivants :

- A l'aide de cycles thermiques adaptés au taux x de substitution et l'utilisation de précurseurs de haute qualité, il a été possible de synthétiser des monocristaux non lacunaires en soufre, de taille millimétrique et de haute qualité. Des facteurs de fiabilité $R_1 \sim 2\%$ et des rapports résiduels de résistivité, RRR, mesurés sur BaNiS₂ plus de quatre fois supérieurs aux précédentes valeurs ont été obtenus. La première étude structurale réalisée sur monocristaux de composition x variant de 0 à 1 indique que l'ion métallique se rapproche du plan électroniquement actif lorsque x augmente. En conséquence, les distances métal-soufres tendent à se rapprocher vers une valeur commune pour former un système plus isotrope.
- Le comportement de la résistivité de BaNiS₂ s'explique par un modèle de gaz de Fermi où le couplage électron-phonon est responsable de la conduction. Cependant à très basse température < 5 K et jusqu'à 40 mK, un crossover de $\rho(T)$ avec un comportement linéaire de la résistivité est observé. La résistivité présente une anisotropie $\rho_c/\rho_{ab} \sim 10$, suggérant un mécanisme de transport plutôt 2D. Un modèle en accords avec les propriétés électroniques, dans lequel BaNiS₂ est un semi-métal compensé avec 3 voies de conduction a permis d'expliquer les mesures de magnéto-transport : des porteurs des trous (h_1) et d'électrons (e_1) largement majoritaires avec des mobilités modérées ainsi que des trous (h_2) minoritaires de très haute mobilité.
- Les propriétés électroniques de BaNiS₂ ont été étudiées par photoémission résolue en angle (ARPES) suivant ΓM (ZA) et ΓX (ZR) sous photons incidents polarisés et dans la direction k_z suivant ΓM . La haute qualité des surfaces après clivage *in situ* à basse température dans le plan **ab** a permis une mesure précise des bandes et de la surface de Fermi par ARPES. Ces résultats ont été comparés à des calculs de bandes *ab initio* dans l'approximation DFT pour plusieurs valeurs de répulsion locale d'Hubbard U . La dispersion des bandes en ARPES est qualitativement bien reproduite par les calculs. L'étude de la polarisation indique que les bandes au niveau de Fermi sont principalement de symétrie d_{xz}/d_{yz} , d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ et qu'elles sont fortement hybridées avec les orbitales $3p$ du soufre. Quantitativement, des effets notables de renormalisation des bandes expliqués par les corrélations électroniques ont été mis en évidence. De plus, les spectres ARPES montrent une forte levée de dégénérescence des bandes à Γ ($\Delta E_{SO} \sim 60$ meV) dû à un couplage spin-orbite (SO) expliqué par les calculs de bandes DFT. Un couplage SO si grand est inattendu dans un système d'orbitale $3d$ où le nombre d'électron Z est faible. Ces calculs prédisent

aussi un fort couplage SO de type Rashba avec un $\Delta k_{SO} \sim 0.051 \text{ \AA}^{-1}$ dans la direction XM(RA) qui pourrait être observé dans des échantillons dopés en électrons. La valeur importante du couplage SO s'explique par une brisure de symétrie dans le référentiel du nickel causée par le champ électrique dipolaire E dû au soufre apical.

- L'analyse des données d'oscillations quantiques de la résistivité (effet Shubnikov-de Haas) et de l'aimantation (effet de Haas-van Alphen) a fourni une indication sur la géométrie de la surface de Fermi ainsi que sur la masse effective et le temps de vie des quasi-particules. Cette analyse a permis d'identifier deux nappes dans la surface de Fermi, notées S_2 et S_4 . La nappe S_2 ressemble à un cylindre modulé suivant l'axe $\Gamma(Z)$. S_2 est formée par deux orbites, l'une de rayon minimum positionnée à $k_z = 0$ et l'autre de rayon maximum positionnée à $k_z = \pi/c$. Le temps moyen entre deux collisions dans cette poche est estimé à $\tau = 1.2(4) \times 10^{-13} \text{ s}^{-1}$ et son libre parcours moyen à $l \sim 280 \text{ \AA}$. La nappe S_4 , de volume à peu près 4 fois plus faible par rapport à celui de S_2 , présente une dispersion ellipsoïdale allongée qui couvre la moitié de la direction c^* de la zone de Brillouin suivant c^* dont l'orbite de rayon maximum est positionné à $k_z = \pi/c$.

En considérant l'ensemble de ce travail de thèse, une description cohérente et complète des propriétés électroniques et de transport de BaNiS_2 est proposée, constituant ainsi une référence dans l'étude de la MIT dans $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$ pour $x = 0.2$. Nous suggérons une structure électronique beaucoup plus bi-dimensionnelle que celle prédite par les calculs de bandes DFT + U. La surface de Fermi qui en résulte est composée d'une nappe d'électrons, S_2 , centrée en $\Gamma(Z)$ et d'une nappe de trous, positionnée à mi-distance dans la direction ΓM (ZA). Cette nappe qui ressemble à une "flûte de champagne" est due à la dispersion ellipsoïdale de S_4 prolongée par une dispersion conique (point de Dirac) à proximité de $k_z = 0$ impliquant une masse effective très faible. La dispersion ellipsoïdale allongée de la poche S_4 permet d'expliquer des mobilités modérées des porteurs h_1 et la dispersion conique permet d'expliquer les mobilités très élevées des porteurs h_2 . Les mobilités ont été mesurées expérimentalement en magnéto-résistance. Le caractère de la structure électronique plus bi-dimensionnel que celui prévu par les calculs DFT est attribué aux effets des corrélations électroniques qui ne sont pas traitées de manière satisfaisante par DFT. De plus, l'existence d'un couplage spin-orbite et Rashba, beaucoup plus importants qu'attendus, suggèrent des phases topologiques non conventionnelles dans le système $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$.

Perspectives

La surface de Fermi proposée est bien en accords avec l'ensemble des mesures. Cependant, certains points nécessitent d'être confirmés : (1) La présence d'une poche centrée en X, trop petite pour être visible en QO, n'est pas à exclure. Une étude de la dispersion des bandes suivant k_z dans la direction ΓX par des mesures ARPES en fonction de l'énergie de photon incidente permettrait de clarifier ce point. (2) Une étude des oscillations quantiques effectuée à forts angles et en fonction de la température comme expliqué en ref [68] permettrait d'explorer la dispersion au voisinage du point de Dirac.

La présence inattendue d'un couplage spin-orbite aussi important suggère des études approfondies notamment sur son implication dans les propriétés physiques de $\text{BaNiS}_{2-\delta}$. Des mesures ARPES sur $\text{BaNiS}_{2-\delta}$ dans la direction $XM(RA)$ permettraient de confirmer le couplage SO de type Rashba prédit par les calculs de bandes.

Plusieurs hypothèses peuvent expliquer la dépendance linéaire de la susceptibilité en température. Une estimation précise de la variation de la densité d'état proche de E_F par des calculs DMFT ainsi que des mesures de résonance magnétique nucléaire permettraient de comprendre le mécanisme de la $\chi(T)$.

L'étude du mécanisme de la MIT étant toujours l'objectif principal du sujet, les axes de recherche pour la suite de cette thèse sont principalement orientés autour de l'évolution de la structure électronique en fonction de x . C'est dans ce contexte que des mesures APRES sur le composé BaCoS_2 dans les directions ΓM et ΓX à 100 K ont été réalisées et sont actuellement en cours d'analyses. Des mesures ARPES sur BaNiS_2 et BaCoS_2 résolues en temps semblent intéressantes car cela permettrait d'étudier les bandes de valence.

"Une grande part de mon succès est attribuable à ma capacité de me convaincre que je peux réussir quelque chose, même si je n'y connais rien."

Anthony Robbins

Bibliographie

- [1] The transition to the metallic state.
- [2] England Agilent Technologies UK Ltd, Yarnton. Agilent. *CrysAlis PRO*.
- [3] Neil. W. Ashcroft and N. David Mermin. Solid stat physics. *Brooks cole*, page 826, 1976.
- [4] N. C. Baenziger, L. Grout, L. S. Martinson, and J. W. Schweitzer. Bacos₂. *Acta Crystallographica Section C*, 50(9) :1375–1377, September 1994.
- [5] U. Beierlein, C. Hess, C. Schlenker, J. Dumas, R. Buder, D. Groult, E. Steep, D. Vignolles, and G. Bonfait. Charge-density-wave instabilities and quantum transport in the monophosphate tungsten bronzes with $m = 5$ alternate structure. *Eur. Phys. J. B*, 17(2) :215–226, September 2000.
- [6] F. Bondino, E. Magnano, C. H. Booth, F. Offi, G. Panaccione, M. Malvestuto, G. Paolicelli, L. Simonelli, F. Parmigiani, M. A. McGuire, A. S. Sefat, B. C. Sales, R. Jin, P. Vilmercati, D. Mandrus, D. J. Singh, and N. Mannella. Electronic structure of $\text{CeFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ ($x = 0, 0.11$, and 0.12). 82(1) :014529.
- [7] Georg Brauer. *Handbook of preparative inorganic chemistry*. Academic Press, 1963.
- [8] Klaus Capelle. A bird’s-eye view of density-functional theory. *arXiv :cond-mat/0211443*, November 2002. arXiv : cond-mat/0211443.
- [9] R. C. Clark and J. S. Reid. The analytical calculation of absorption in multifaceted crystals. *Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography*, 51(6) :887–897, November 1995.
- [10] Andrea Damascelli, Zahid Hussain, and Zhi-Xun Shen. Angle-resolved photoemission studies of the cuprate superconductors. *Rev. Mod. Phys.*, 75(2) :473–541, April 2003.
- [11] Nicolas Doiron-Leyraud, Cyril Proust, David LeBoeuf, Julien Levallois, Jean-Baptiste Bonnemaison, Ruixing Liang, D. A. Bonn, W. N. Hardy, and Louis Taillefer. Quantum oscillations and the fermi surface in an underdoped high- T_c superconductor. *Nature*, 447(7144) :565–568, May 2007.
- [12] Oleg V. Dolomanov, Luc J. Bourhis, Richard J. Gildea, Judith A. K. Howard, and Horst Puschmann. OLEX2 : a complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Cryst.*, 42(2) :339–341, April 2009.
- [13] Vincent Dubost. Une initiation aux concepts et matériaux de la transition métal-isolant de mott. <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00978907>, April 2014.
- [14] DuPont. Dupont conductive silver compositions for general purpose air-dry applications. 02-2014. http://www2.dupont.com/MCM/en_US/assets/downloads/prodinfo/AirDryAgSelectorGuide.pdf.
- [15] D. Santos-Cottin et al. Arpes. *Will be submitted in PRL or PRB ?*, 2015.

- [16] B. Fisher, J. Genossar, L. Patlagan, G. M. Reisner, and A. Knizhnik. Electronic transport and antiferromagnetism in the layered compound BaCoS₂. *Phys. Rev. B*, 59(13) :8745–8751, 1999.
- [17] Omar Fuentes, Chong Zheng, Catherine E. Check, Jianhua Zhang, and Gerardo Chacon. Synthesis and structural analysis of BaCrS₂. *Inorg. Chem.*, 38(8) :1889–1893, 1999.
- [18] A. Fujimori, K. Mamiya, T. Mizokawa, T. Miyadai, T. Sekiguchi, H. Takahashi, N. Mori, and S. Suga. Resonant photoemission study of pyrite-type NiS₂, CoS₂ and FeS₂. *Phys. Rev. B*, 54(23) :16329–16332, December 1996.
- [19] Theodore H. Geballe. Paths to higher temperature superconductors. *Science*, 259(5101) :1550–1551, March 1993.
- [20] M. C. Gelabert, R. J. Lachicotte, and F. J. DiSalvo. Insulator-metal and structural phase phenomena in $k_x\text{Ba}_{1-x}\text{CoS}_2$ ($x < 0.07$). *Chem. Mater.*, 10(2) :613–619, 1998.
- [21] M.C. Gelabert, N.E. Brese, F.J. DiSalvo, S. Jobic, P. Deniard, and R. Brec. Polymorphism and superstructure in BaCoS_{2- δ} . *Journal of Solid State Chemistry*, 127(2) :211–221, 1996.
- [22] M.C. Gelabert, David Drinkwater, and F.J. DiSalvo. Synthesis and properties of $\text{BaCu}_x\text{Ni}_{1-x}\text{S}_{2-\delta}$ ($0.0 < x < 0.4$; $0.0 < \delta < 0.09$). *Journal of Alloys and Compounds*, 241(1-2) :89–94, 1996.
- [23] F. Gencer and J. S. Abell. The growth of YBa₂Cu₃O_{7- δ} single crystals with the aid of NaCl-KCl flux. *Journal of Crystal Growth*, 112(2-3) :337–342, June 1991.
- [24] Antoine Georges, Gabriel Kotliar, Werner Krauth, and Marcelo J. Rozenberg. Dynamical mean-field theory of strongly correlated fermion systems and the limit of infinite dimensions. *Rev. Mod. Phys.*, 68(1) :13–125, January 1996.
- [25] I. E. Grey and Hugo Steinfink. Crystal structure and properties of barium nickel sulfide, a square-pyramidal nickel(II) compound. *J. Am. Chem. Soc.*, 92(17) :5093–5095, 1970.
- [26] K. Tokunaga H. Kuriyaki. Electrical properties of $\text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_x\text{NiS}_2$ ($0 \leq x \leq 0.1$). <http://dx.doi.org/10.1051/jp4:1993256>, 1993.
- [27] Izumi Hase, Naoki Shirakawa, and Yoshikazu Nishihara. Electronic structures of BaNiS₂ and BaCoS₂. *Journal of the Physical Society of Japan*, 64(7) :2533–2540, 1995.
- [28] Masatoshi Imada, Atsushi Fujimori, and Yoshinori Tokura. Metal-insulator transitions. *Rev. Mod. Phys.*, 70(4) :1039–1263, October 1998.
- [29] Akinori Irizawa, Kazuyoshi Yoshimura, and Koji Kosuge. Magnetic and electrical properties in banis₂ type solid solutions. *Journal of the Physical Society of Japan*, 69(10) :3408–3413, 2000.
- [30] Akinori Irizawa, Kazuyoshi Yoshimura, Koji Kosuge, Christian Dusek, Herwig Michor, and Gerfried Hilscher. Magnetic and transport properties of electron-doped BaCoS₂ coexistence of antiferromagnetism and metallic conductivity. *Journal of the Physical Society of Japan*, 68(9) :3016–3021, 1999.
- [31] Yoichi Kamihara, Takumi Watanabe, Masahiro Hirano, and Hideo Hosono. Iron-based layered superconductor $\text{La}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)\text{FeAs}$ ($x = 0.05\text{--}0.12$) with $T_c = 26$ K. *J. Am. Chem. Soc.*, 130(11) :3296–3297, March 2008.

- [32] M Kanada, H Harashina, H Sasaki, K Kodama, M Sato, K Kakurai, M Nishi, E Nishibori, M Sakata, M Takata, and T Adachi. High-pressure neutron and x ray studies on the mott transition of BaCoS_2 . *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 60(8-9) :1181–1183, September 1999.
- [33] K. H. Kim, Y. H. Kim, L. S. Martinson, and J. W. Schweitzer. Far-infrared studies of the insulator-metal transition in $\text{BaCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{S}_{1.9}$ evidence for an anomalous metallic phase. *Phys. Rev. Lett.*, 78(23) :4498–4501, 1997.
- [34] Katsuaki Kodama, Hideshi Fujishita, Hiroshi Harashina, Satoshi Taniguchi, Jun Takeda, and Masatoshi Sato. Structural studies on the quasi two-dimensional mott system $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_{2-\delta}$ by the x-ray rietveld method. *Journal of the Physical Society of Japan*, 64(6) :2069–2073, 1995.
- [35] Katsuaki Kodama, Shin-ichi Shamoto, Hiroshi Harashina, Jun Takeda, Masatoshi Sato, Kazuhisa Kakurai, and Masakazu Nishi. Electronic structure of the quasi two-dimensional mott system $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$. *Journal of the Physical Society of Japan*, 65(6) :1782–1786, 1996.
- [36] W. Kohn and L. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140(4A) :A1133–A1138, November 1965.
- [37] G. Kotliar, S. Y. Savrasov, K. Haule, V. S. Oudovenko, O. Parcollet, and C. A. Marianetti. Electronic structure calculations with dynamical mean-field theory. *Rev. Mod. Phys.*, 78(3) :865–951, August 2006.
- [38] G. Kotliar and D. Vollhardt. Strongly correlated materials : Insights from dynamical mean-field theory. 57(3) :53–59. WOS :000189182900025.
- [39] S. R. Krishnakumar, T. Saha-Dasgupta, N. Shanthi, Priya Mahadevan, and D. D. Sarma. Electronic structure of and covalency driven metal-insulator transition in $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$. *Phys. Rev. B*, 63(4) :045111, January 2001.
- [40] E.Z Kurmaev, Yu.M Yarmoshenko, M Neumann, S Stadler, D.L Ederer, I Hase, A Fujimori, M Sato, Y Yasui, R.C.C Perera, M.M Grush, T.A Callcott, D.A Zatsepin, V.A Trofimova, and V.V Sokolov. Valence band spectra of $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 59(9) :1459–1467, September 1998.
- [41] Elliott H. Lieb and F. Y. Wu. Absence of mott transition in an exact solution of the short-range, one-band model in one dimension. *Phys. Rev. Lett.*, 20(25) :1445–1448, 1968.
- [42] Y. Maeno, H. Hashimoto, K. Yoshida, S. Nishizaki, T. Fujita, J. G. Bednorz, and F. Lichtenberg. Superconductivity in a layered perovskite without copper. *Nature*, 372(6506) :532–534, December 1994.
- [43] Hemke Maeter, Jorge Enrique Hamann Borrero, Til Goltz, Johannes Spehling, Andrej Kwadrin, Agnieszka Kondrat, Louis Veyrat, Guillaume Lang, Hans-Joachim Grafe, Christian Hess, GÃ¼nter Behr, Bernd BÃ¼chner, Hubertus Luetkens, Chris Baines, Alex Amato, Norman Leps, RÃ¼diger Klingeler, Ralf Feyerherm, Dimitri Argyriou, and Hans-Henning Klauss. Structural and electronic phase diagrams of $\text{CeFeAsO}_{1-x}\text{Fx}$ and $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{Fx}$.
- [44] D. Mandrus, J. L. Sarrao, B. C. Chakoumakos, J. A. Fernandez-Baca, S. E. Nagler, and B. C. Sales. Magnetism in BaCoS_2 . *Journal of Applied Physics*, 81(8) :4620–4622, April 1997.
- [45] B. Mansart, V. Brouet, E. Papalazarou, M. Fuglsang Jensen, L. Petaccia, S. Gorovikov, A. Grum-Grzhimailo, F. Rullier-Albenque, A. Forget, D. Colson, and M. Marsi.

- Orbital nature of the hole-like fermi surface in superconducting $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{As}_2$. *Phys. Rev. B*, 83(6) :064516, February 2011.
- [46] L. S. Martinson, J. W. Schweitzer, and N. C. Baenziger. Metal-insulator transitions in $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$. *Phys. Rev. Lett.*, 71(1) :125–128, 1993.
 - [47] L. S. Martinson, J. W. Schweitzer, and N. C. Baenziger. Properties of the layered $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$ alloy system. *Phys. Rev. B*, 54(16) :11265–11270, October 1996.
 - [48] Masato Matsuura, Haruhiro Hiraka, Kazuyoshi Yamada, and Yasuo Endoh. Magnetic phase diagram and metal-insulator transition of $\text{Ni}_{2-x}\text{Se}_x$. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 69(5) :1503–1508, May 2000.
 - [49] L.F. Mattheiss. Electronic structure of quasi-two-dimensional BaNiS_2 . *Solid State Communications*, 93(11) :879–883, March 1995.
 - [50] D. B. McWhan, A. Menth, J. P. Remeika, W. F. Brinkman, and T. M. Rice. Metal-insulator transitions in pure and doped V_2O_3 . *Phys. Rev. B*, 7(5) :1920–1931, March 1973.
 - [51] S. A. M. Mentink, T. E. Mason, B. Fisher, J. Genossar, L. Patlagan, A. Kanigel, M. D. Lumsden, and B. D. Gaulin. Antiferromagnetism, structural properties, and electronic transport of $\text{BaCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{S}_{1.8}$. *Phys. Rev. B*, 55(18) :12375–12381, 1997.
 - [52] Francesco Mezzadri, Edmondo Gilioli, Gianluca Calestani, Andrea Migliori, Mark R. Harrison, David A. Headspith, and M. Grazia Francesconi. Using high pressure to prepare polymorphs of the $\text{Ba}_2\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}_3$ ($0 \leq x \leq 1.0$) compounds. *Inorg. Chem.*, 51(1) :397–404, January 2012.
 - [53] Shigeki Miyasaka, Hidenori Takagi, Yoshiaki Sekine, Hiroki Takahashi, Nobuo MÅ ´ri, and Robert J. Cava. Metal-insulator transition and itinerant antiferromagnetism in $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ pyrite. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 69(10) :3166–3169, October 2000.
 - [54] H. C. Montgomery. Method for measuring electrical resistivity of anisotropic materials. *Journal of Applied Physics*, 42(7) :2971–2975, June 1971.
 - [55] N. F. Mott. Conduction in non-crystalline materials. *Philosophical Magazine*, 19(160) :835–852, April 1969.
 - [56] Nevill Mott. *Metal-Insulator Transitions*. CRC Press, 2 sub edition edition.
 - [57] Matt Probert. Electronic structure : Basic theory and practical methods, by richard m. martin. *Contemporary Physics*, 52(1) :77–77, January 2011.
 - [58] A. A. Ramadan, R. D. Gould, and A. Ashour. On the van der pauw method of resistivity measurements. *Thin Solid Films*, 239(2) :272–275, March 1994.
 - [59] E. Razzoli, M. Kobayashi, V. N. Strocov, B. Delley, Z. Bukowski, J. Karpinski, N. C. Plumb, M. Radovic, J. Chang, T. Schmitt, L. Patthey, J. Mesot, and M. Shi. Bulk electronic structure of superconducting LaRu_2P_2 single crystals measured by soft-x-ray angle-resolved photoemission spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 108(25) :257005, June 2012.
 - [60] Hisashi Sasaki, Hiroshi Harashina, Katsuaki Kodama, Masatoshi Sato, Shin-ichi Shamoto, Masakazu Nishi, and Kazuhisa Kakurai. Neutron scattering study on metal-insulator transitions of $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$ induced by external pressure and by ni-doping. *Journal of the Physical Society of Japan*, 67(12) :4235–4242, 1998.
 - [61] Hisashi Sasaki, Hiroshi Harashina, Katsuaki Kodama, Shinichi Shamoto, Masatoshi Sato, Kazuhisa Kakurai, and Masakazu Nishi. Dynamical magnetic properties of $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$ near the mott transitions induced by pressure and carrier-number control. *Journal of the Physical Society of Japan*, 66(12) :3975–3980, 1997.

- [62] T. Sato, H. Kumigashira, D. Ionel, T. Takahashi, I. Hase, H. Ding, J. C. Campuzano, and S. Shamoto. Evolution of metallic states from the hubbard band in the two-dimensional mott system $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$. *Phys. Rev. B*, 64(7) :075103, 2001.
- [63] J. W. Schweitzer. Structural, electrical, and magnetic properties of $\text{BaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{S}_2$. *Phys. Rev. B*, 73(10) :104426, March 2006.
- [64] S Shamoto, S Tanaka, E Ueda, and M Sato. Single crystal growth of BaNiS_2 . *Journal of Crystal Growth*, 154(1-2) :197–201, September 1995.
- [65] S. Shamoto, S. Tanaka, E. Ueda, and M. Sato. Single crystal growth of $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$. *Physica C : Superconductivity*, 263(1-4) :550–553, 1996.
- [66] George M. Sheldrick. A short history of SHELX. *Acta Cryst. A*, 64(1) :112–122, January 2008.
- [67] G. Jeffrey Snyder, Maria C. Gelabert, and F.J. DiSalvo. Refined structure and properties of the layered mott insulator BaCoS_2 . *Journal of Solid State Chemistry*, 113(2) :355–361, 1994.
- [68] Mike Sutherland, D. J. Hills, B. S. Tan, M. M. Altarawneh, N. Harrison, J. Gillett, E. C. T. O’Farrell, T. M. Benseman, I. Kokanovic, P. Syers, J. R. Cooper, and Suchitra E. Sebastian. Evidence for dirac nodes from quantum oscillations in SrFe_2As_2 . *Phys. Rev. B*, 84 :180506, Nov 2011.
- [69] Jun Takeda, Yoshiaki Kobayashi, Katsuaki Kodama, Hiroshi Harashina, and Masatoshi Sato. Transport, magnetic and thermal properties of $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$. *Journal of the Physical Society of Japan*, 64(7) :2550–2557, 1995.
- [70] Jun Takeda, Katsuaki Kodama, Hiroshi Harashina, and Masatoshi Sato. Transport and magnetic studies of $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$. *Journal of the Physical Society of Japan*, 63(10) :3564–3567, 1994.
- [71] Zlatko Tesanovic. Are iron pnictides new cuprates? 2 :60.
- [72] L. J. Van der Pauw. A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape. *Philips Res Rep*, 13(1) :1–9, 1958.
- [73] X. F. Wang, T. Wu, G. Wu, H. Chen, Y. L. Xie, J. J. Ying, Y. J. Yan, R. H. Liu, and X. H. Chen. Anisotropy in the electrical resistivity and susceptibility of superconducting $(\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x)\text{As}_2$ single crystals. *Phys. Rev. Lett.*, 102(11) :117005, March 2009.
- [74] X. F. Wang, T. Wu, G. Wu, R. H. Liu, H. Chen, Y. L. Xie, and X. H. Chen. The peculiar physical properties and phase diagram of $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ single crystals. *New J. Phys.*, 11(4) :045003, April 2009.
- [75] N. Xu, X. Shi, P. K. Biswas, C. E. Matt, R. S. Dhaka, Y. Huang, N. C. Plumb, M. Radovic, J. H. Dil, E. Pomjakushina, K. Conder, A. Amato, Z. Salman, D. McK. Paul, J. Mesot, H. Ding, and M. Shi. Surface and bulk electronic structure of the strongly correlated system SmB_6 and implications for a topological kondo insulator. *Phys. Rev. B*, 88(12) :121102, September 2013.
- [76] W. L. Yang, A. P. Sorini, C-C. Chen, B. Moritz, W.-S. Lee, F. Vernay, P. Olalde-Velasco, J. D. Denlinger, B. Delley, J.-H. Chu, J. G. Analytis, I. R. Fisher, Z. A. Ren, J. Yang, W. Lu, Z. X. Zhao, J. van den Brink, Z. Hussain, Z.-X. Shen, and T. P. Devereaux. Evidence for weak electronic correlations in iron pnictides. 80(1) :014508.
- [77] Yukio Yasui, Hisashi Sasaki, Shin-ichi Shamoto, and Masatoshi Sato. Phase diagram and pressure effects on transport properties of $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$. *Journal of the Physical Society of Japan*, 66(10) :3194–3201, 1997.

- [78] J. Zaanen, G. A. Sawatzky, and J. W. Allen. Band gaps and electronic structure of transition-metal compounds. *Phys. Rev. Lett.*, 55(4) :418–421, July 1985.
- [79] V. M. Zainullina and M. A. Korotin. Ground state of BaCoS₂ as a set of energy-degenerate orbital-ordered configurations of Co²⁺ ions. *Phys. Solid State*, 53(5) :978–984, May 2011.
- [80] Jun Zhao, Q. Huang, Clarina de la Cruz, Shiliang Li, J. W. Lynn, Y. Chen, M. A. Green, G. F. Chen, G. Li, Z. Li, J. L. Luo, N. L. Wang, and Pengcheng Dai. Structural and magnetic phase diagram of CeFeAsO_{1-x}F_x and its relationship to high-temperature superconductivity. 7(12) :953–959.
- [81] W.J. Zhu, S.T. Ting, H.H. Feng, and P.H. Hor. Synthesis, structure, and properties of layered sulfide BaCo_{1-x}Cu_xS₂ - y. *Journal of Solid State Chemistry*, 138(1) :111–113, 1998.